

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,
J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-
Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mühlheim-Ruhr, F.
FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.),
F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-
Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Gro-
ningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad,
W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-
Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-
München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau,
R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B.,
A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle,
H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg,
L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen



LEIPZIG ~ VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden
stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 12. Februar 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
GUSTAV F. HÜTTIG und OSKAR KOSTELITZ-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XX. Das System Aluminiumoxyd-Wasser. Mit 6 Figuren im Text. (5. Dezember 1929.)	1
GUSTAV F. HÜTTIG und ROBERT KASSLER-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXI. Das System Kobalt(II)oxyd-Wasser. Mit 4 Figuren im Text. (5. Dezember 1929.)	16
GUSTAV F. HÜTTIG und ROBERT KASSLER-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXII. Über die katalytische Wirksamkeit des aus verschiedenen Kobaltoxydhydraten hergestellten metallischen Kobalts. Mit einer Figur im Text. (25. Dezember 1929.)	24
WILHELM KLEMM-Hannover: Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. IV. Nachtrag zu der Mitteilung: Eine Systematik der seltenen Erden. Mit 1 Figur im Text. (14. Dezember 1929.)	29
PRAFULLA CHANDRA RÂY u. SAILES CHANDRA SEN GUPTA-Calcutta (Indien): Eine neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin. (2. Abhandlung, Teil I und II.) (10. Oktober 1929.)	33
RICHARD REINICKE-München-Laim: Über die molekulare Urgestalt des Wassertropfens und ihre Beziehungen zur WERNER'schen Koordinationslehre im allgemeinen sowie zur Kristallwasserstruktur im besonderen. Mit 4 Figuren im Text. (9. Januar 1929.)	49
GERHART JANDER und WILHELM HEUKESHOVEN-Göttingen: Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. IX. Mitteilung. Die Beziehungen von Metawolframaten zu Para- und Monowolframaten in Lösung. Mit 3 Figuren im Text. (19. Dezember 1929.)	60
B. A. LOMAKIN-Leningrad: Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer. Mit 6 Figuren im Text. (10. Dezember 1929.)	75
ERICH HEYMAN, KURT SALOMON u. R. KIEFFER-Frankfurt a. M.: Reduktion von gelösten Schwermetallsalzen durch Kohle. (15. Dezember 1929.)	97
FILIP OLSSON-Stockholm: Über komplexe Uranylfluoride. (25. Dezember 1929.)	112
PRAFULLA CHANDRA RÂY und PURNA CHANDRA MUKHERJEE-Calcutta: Komplexverbindungen der Chloroferrisäure mit organischen Schwefelverbindungen. (Die Analogie der Gold- und Eisenverbindungen.) (1. Oktober 1929.)	121
RUPERT WILDT-Bonn: Bemerkung über die Polymerisationsenergie des Wassers. (14. Dezember 1929.)	127

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten
werden im nächsten Heft bekannt gegeben.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XX.¹⁾**Das System Aluminiumoxyd-Wasser.**

Von GUSTAV F. HÜTTIG und OSKAR KOSTELITZ.

Mit 6 Figuren im Text.

I. Problemstellung.

Die große Mannigfaltigkeit der Erscheinungsformen, in welchen die Präparate dieses Systems auftreten können, haben in den letzten Jahren Anlaß zu Untersuchungen gegeben, die von den verschiedensten Gesichtspunkten aus geleitet waren²⁾. Von unseren früheren Ergebnissen (HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN, l. c.) ausgehend, die vor allem bestrebt waren, die verschiedenartigen Präparate als zeitlich aufeinanderfolgende Zustände von Alterungsreihen zu ordnen, schien es aussichtsreich; die derzeit bekannte Gesamtheit der möglichen Zustände durch ein verhältnismäßig leicht übersehbares System von Alterungsreihen zu erfassen. Die Voraussetzung hierzu war, daß es gelingt, für das Bestehen gewisser kontinuierlicher Reihen von Verbindungen mit einer Charakteristik, wie sie die klassische Chemie wohl nicht kennt, einen einwandfreien experimentellen Beweis zu erbringen. In dieser Absicht werden hier einige Beobachtungen über die Veränderungen der Festigkeit bzw. Menge des gebundenen Wassers

¹⁾ XIX. G. F. HÜTTIG u. W. FRANKENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1930), 413; vgl. insbesondere XII., G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGENSTEIN, „Zur Kenntnis des Systems Aluminiumoxyd-Wasser“, Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928), 323.

²⁾ Vgl. z. B. R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. Mitarbeiter, Ber. 56, 149, 1117, 57, 58, 1082, 58, 2448, 2458; W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 302; J. BÖHM u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 132 (1924), 4, 149 (1925), 205; F. HABER, Naturw. 13 (1925), 1007; R. FRICKE u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 136 (1924), 321, 175 (1928), 249, 179 (1928), 287; R. ZSIGMONDY u. D. G. R. BONNELL, Ber. 60 (1927), 1916; D. G. R. BONNELL, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 345; P. A. THIESSEN u. K. L. THATER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 417; A. SIMON, Koll.-Ztschr. 46 (1928), 161; H. B. WEISER Journ. phys. Chem. 24 (1920), 505 [C. 1921. I. 238]; O. HAHN u. M. BILTZ, Z. phys. Chem. 126, 323 und andere.

und der Debyeogramme mitgeteilt, welche an Präparaten angestellt wurden, deren Alterungsbedingungen in planmäßiger Weise variiert wurden.

2. Die Herstellung der untersuchten Präparate

ist nachfolgend mitgeteilt, wobei wir eine Bezeichnungsweise wählen, die sich an diejenige von HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN (l. c., Abschnitt 1) anschließt.

Präparatenreihe K ist genau in der gleichen Weise durch Fällung von Aluminiumchlorid mit Ammoniak entstanden, wie das Präparat A_1 von HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN.

Präparat K_1' : Ein Teil des gut ausgewaschenen Präparates K wurde auf einem grobporigen ZSIGMONDY'schen Membranfilter scharf abgesaugt und dann während 15 Wochen bei Zimmertemperatur in einem mit 10%iger H_2SO_4 beschickten Exsiccator aufbewahrt.

Präparat K_1'' stellt einen fortgeschrittenen Alterungszustand des Präparates K_1' dar, indem die Dauer des Aufenthaltes im Exsiccator insgesamt 29 Wochen unter sonst unveränderten Umständen betrug.

Präparat K_2 ist identisch mit den beiden K_1 -Präparaten, nur daß die Alterung während 27 Wochen, gerechnet von der Präparatenfällung, an der (von CO_2 befreiten) Luft bei Zimmertemperatur vor sich ging.

Präparat K_3 ist gleichfalls ein Anteil der unter K angegebenen Fällung, nur daß sich hier die Alterung in verschlossenen Gefäßen, die eine Abgabe des Wassers an die Umgebung verhinderten, durch 31 Wochen hindurch vollzog. Während dieser Zeit wurde an diesem Präparat die Erscheinung der Synärese beobachtet.

Präparat K_4 ist ein Anteil der unter K angegebenen Ausfällung, die 22 Wochen mit viel Wasser überschichtet, bei Zimmertemperatur alterte.

Präparatenreihe L ist identisch mit dem Präparat C_1 von HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN und somit nach einer von WILLSTÄTTER und KRAUT gegebenen Arbeitsvorschrift hergestellt. An Stelle von $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ wurde hier jedoch (ebenso wie bei den Präparaten der K -Reihe) die äquivalente Menge von kristallisiertem Aluminiumchlorid von E. MERCK benutzt. Die verschiedenen Bedingungen bei der Alterung wurden durchweg in der gleichen Weise eingehalten, wie bei den entsprechenden Präparaten der K -Reihe.

Präparat L_1 (entspricht in bezug auf den Alterungsverlauf K_1' und K_1'') alterte während 18 Wochen im Exsiccator über 10%iger H_2SO_4 .

Präparat L_2 (entspricht K_2) alterte während 27 Wochen an der Luft.

Präparat L_3 (entspricht K_3) alterte während 31 Wochen in einem allseitig verschlossenen Gefäß. Auch hier wurde die Erscheinung der Synärese beobachtet.

Präparat L_4 (entspricht K_4) alterte während 22 Wochen mit viel Wasser überschichtet bei Zimmertemperatur.

Präparat M = „Bayerit“, wie er bei der technischen Tonerdebereitung bei den „Montan- und Industrialwerken vormals JOH. DAV. STARK“ in Prag erhalten wird.

3. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen

sind in der gleichen Weise wie in der Abhandlung von HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN (l. c., S. 327) in der Tabelle 1 aufgenommen. Es bedeutet N die Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol Al_2O_3 , bis zu welchem Wassergehalt die Entwässerung fortgeschritten sein muß, damit bei der Temperatur t ($^{\circ}C$) der Wasserdampfdruck 10 mm beträgt.

Tabelle 1.

Präparat K_1'		Präparat L_1		Präparat K_4		Präparat L_4		Präparat K_2		Präparat L_2	
N	t	N	t	N	t	N	t	N	t	N	t
5,32	13	3,84	16	3,17	34	4,72	12	3,44	43	3,92	16
4,89	14	3,60	22	2,98	142	4,31	12	3,19	100	3,51	28
4,50	15	3,36	29	2,69	197	3,93	13	2,91	161	3,21	82
4,16	16	3,16	32	2,39	197	3,66	13	2,71	200	2,89	177
3,86	18	2,87	50	2,10	197	3,36	32	2,47	205	2,55	203
3,60	21	2,63	67	1,81	197	3,12	95	2,20	205	2,21	203
3,38	22	2,34	119	1,51	197	2,92	164	1,98	205	1,86	203
3,24	25	2,09	152	1,22	197	2,63	200	1,73	205	1,54	203
2,96	33	1,85	205	0,91	216	2,31	200	1,43	205	1,20	217
2,70	45	1,53	225	0,70	232	1,98	200	1,14	205	0,87	260
2,46	66	1,21	225	0,53	303	1,76	200	0,82	250	0,57	308
2,28	105	0,89	229	0,20	432	1,48	200	0,54	307		
1,98	188	0,61	275			1,15	200	0,35	370		
1,60	227	0,36	350			0,94	200				
1,26	227			Präparat L_3		0,63	243				
0,92	227			N	t	0,35	390	Präparat M			
0,58	273	Präparat K_3						N	t		
0,33	351	N	t	3,79	20	Präparat K_1''		3,35	25		
0,09	500			3,52	46	N	t	3,02	130		
		3,30	33	3,22	100			2,69	192		
		3,02	130	2,94	174	3,39	38	2,36	192		
		2,72	198	2,69	195	3,04	140	2,03	192		
		2,39	198	2,44	195	2,72	198	1,70	192		
		2,07	198	2,19	195	2,40	204	1,37	192		
		1,72	198	1,95	195	2,07	204	1,04	197		
		1,40	198	1,69	195	1,72	204	0,73	225		
		1,09	207	1,42	195	1,38	204	0,38	351		
		0,75	242	1,12	200	1,06	226				
		0,45	330	0,78	234	0,72	271				
				0,49	315	0,37	354				

Die graphische Darstellung der Messungen an den Präparaten K_1' , K_2 und K_3 sind in der Fig. 2 aufgenommen, woselbst für Vergleichszwecke auch die Messungen an den Präparaten E_1 und H_1 aus der Mitteilung von HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN eingetragen sind. Die übrigen Kurven sind nicht eingezeichnet, weil sie so nahe an eine der in der Figur aufgenommenen Kurve liegen, daß die Zeichnung dadurch unübersichtlich werden würde. So verläuft die Kurve L_1

weitgehend übereinstimmend mit der Kurve K_1' . Ferner liegen die Kurven K_4 , L_2 , L_3 , L_4 und M fast durchweg zwischen den beiden ohnehin verhältnismäßig nahe beieinanderliegenden Kurven K_2 und K_3 .

Bezüglich der Einstellungsgeschwindigkeit sind folgende Beobachtungen festzuhalten: Die Dauer der Einstellung auf konstanten Druck betrug bei den einzelnen Bestimmungen etwa 1 Stunde bis

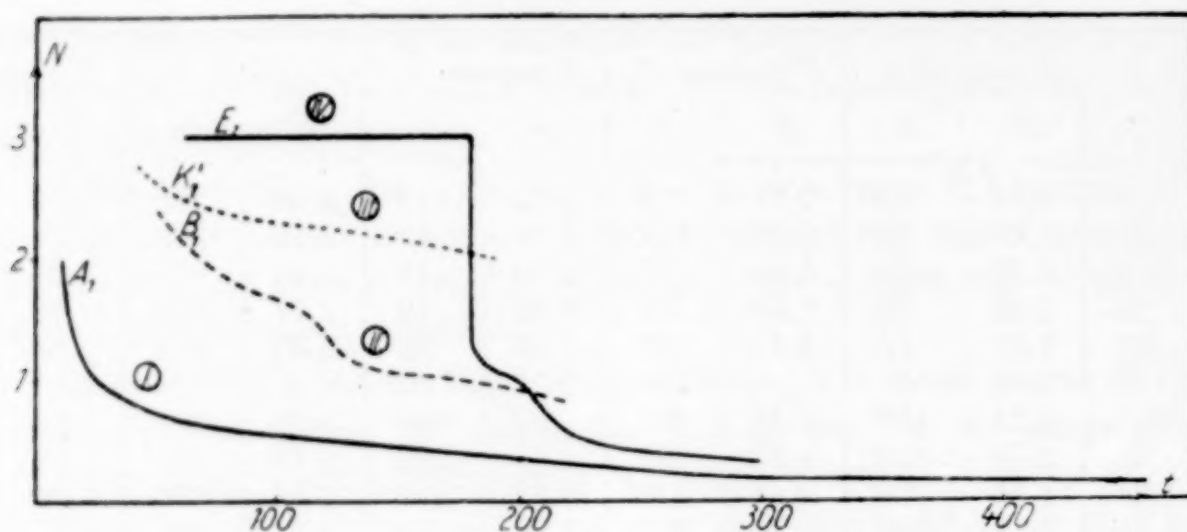


Fig. 1.

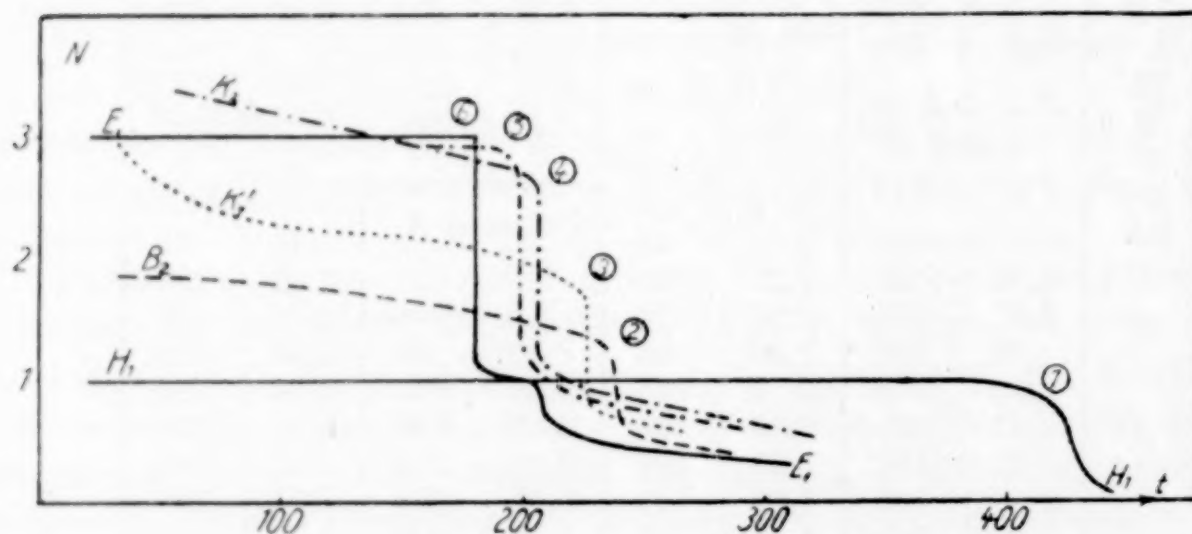


Fig. 2.

3 Tage. Die Einstellung auf konstanten Dampfdruck erfolgt bei den künstlich hergestellten Präparaten immer rascher, als bei den natürlichen Präparaten; die Einstellung dauert um so länger, je weiter der Abbau fortgeschritten ist. Diejenigen Präparate, die etwa der von FRICKE angeführten Bezeichnung „Bayerit“ entsprechen (K_2 , K_3 , K_4 , L_2 , L_3 , L_4 , M , C_1 und D_1) zeigen zwar einen in der Temperaturlage sich untereinander etwas unterscheidenden Vertikalabfall; bei ein und demselben Präparat ist jedoch dieser Wert eine im Verlauf des Abbaues streng konstant bleibende charakteristische Temperatur.

Voraussetzung ist hierbei, daß zwischendurch keine Abkühlung (etwa auf Zimmertemperatur) erfolgt; ist dies der Fall, so wird die Fortsetzung des Vertikalabfalles nachher bei einer etwas tieferen, der Zerfallstemperatur des Hydrargillits sich nähernden Temperatur gemessen. Bei den im Vertikalabfall gemessenen Werten kann bei steigender Temperatur wenig Grade unterhalb der Temperatur, bei welcher $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ gemessen wird, noch kein nachweisbarer Dampfdruck beobachtet werden.

4. Die Systematik der Alterungsvorgänge.

Die in der Kälte frisch hergestellten Präparate zeigen gegenüber den Röntgenstrahlen das Verhalten amorpher Stoffe und halten nur etwa 1 Mol H_2O fest, das sie beim Erhitzen kontinuierlich nach Art der Kolloide abgeben, wobei die ersten Anteile sich als sehr locker gebunden erweisen, und nur die letzten Anteile des Wassers schwer entfernbar sind. Die so gekennzeichneten Präparate müssen unter den hier untersuchten Präparaten als die jüngsten, also an freier Energie reichsten Systeme bezeichnet werden. Ein Beispiel hierfür ist das Präparat A_1 (isobare Entwässerungskurve, vgl. Fig. 1, Kurve A_1).

Diese Präparate sind keineswegs stabile, beständige Gebilde. Bei Zimmertemperatur müssen sie allmählich in die unter diesen Verhältnissen stabilste Anordnung übergehen. Insoweit die nötige Wassermenge in dem Raume, in welchem sie eingeschlossen sind, zur Verfügung steht, und diese nicht mit einem kleineren Dampfdruck als etwa schätzungsweise $5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$ auf das Präparat einwirkt, ist die stabile Endform der kristallisierte Hydrargillit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (isobare Entwässerungskurve, vgl. Fig. 1, Kurve E_1).

Bei der Betrachtung der Veränderungen in den Bindungsfestigkeiten während des Überganges von den jüngsten Zuständen zu dem stabilen Endprodukt, ergibt sich nun das folgende, aus prinzipiellen Gründen beachtenswerte Resultat: Als kristallisiertes Hydrat braucht sich hierbei nicht nur das Aluminiumoxydtrihydrat = Hydrargillit zu bilden, sondern es ist die Bildung einer Reihe von kristallisierten Hydraten beobachtet worden, welche in bezug auf ihren Wassergehalt und ihre sonstigen Eigenschaften eine kontinuierliche Reihe bilden und welche einen Übergang von dem bekannten und wohldefinierten Böhmit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, zu dem Hydrargillit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, darstellen. Jedes Glied dieser Reihe

besitzt im Zustandsdiagramm die Charakteristik eines durch eine eigene Treppenkurve ausgezeichneten Individuums.

Man wird demnach bei den Alterungswegen zweckmäßigerweise hier zwei Vorgänge unterscheiden:

a) Der Vorgang, welcher in einer solchen stetigen Veränderung der Menge und der Bindungsfestigkeit des Wassers besteht, so daß sich schließlich die für ein bestimmtes kristallisiertes Hydrat charakteristischen Verhältnisse ergeben. Die Beobachtung dieses Vorganges ist keineswegs neu. Sie wird dort wahrgenommen, wo ein amorphes System in ein kristallisiertes Hydrat übergeht [z. B. bei den Systemen $\text{WO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}^1$; $\text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^2$]. Bei dem vorliegenden System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ besteht dieser Vorgang vorwiegend in einer Vermehrung des aufgenommenen Wassers und in einer Verfestigung seiner Bindung. Die Fig. 1 zeigt dies übersichtlich an den von uns gemessenen Beispielen, in denen der Alterungsverlauf Veränderungen bedingt, wie sie durch ein stetiges Durchschreiten der Zustandsdiagramme in der Richtung $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$ gegeben sind.

b) Derjenige Vorgang, welcher darin besteht, daß ein fertig kristallisiertes niederes Hydrat auf dem Wege einer kontinuierlichen Wasseraufnahme unter stetiger Veränderung seines Zustandsdiagramms in das $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Hydrargillit}$ übergeht. Die diesbezüglichen experimentellen Unterlagen sind zeichnerisch in der Fig. 2 zusammengestellt. Als wasserärmstes Ausgangsprodukt dieser Reihe muß der Böhmit gelten. Die wesentlichste Charakteristik für diese Präparate ist derjenige Wassergehalt, bei welchem während des Entwässerungsvorganges die Ausbildung zweier Phasen in dem Bodenkörper beginnt (= Beginn des Vertikalabfalles) und der Temperatur-Haltepunkt, bei welchem diese Zersetzung stattfindet. Diese Größen werden in der Fig. 2 abgebildet durch die obere Ecke der Treppe, wie sie dort durch Anbringung einer arabischen Ziffer für jedes der betrachteten Präparate hervorgehoben ist. Dieser charakteristische Punkt bewegt sich während des Alterungsvorganges längs des Weges $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$, wodurch der Übergang von Böhmit in Hydrargillit bewerkstelligt ist. Er besteht in einer stetigen Vermehrung des gebundenen Wassers unter gleichzeitiger Verringerung der Festigkeit

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. B. KURRE, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 49.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. B. KURRE, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 169.

der Bindung des Gesamtwassers. Auch andere charakteristische Punkte, wie z. B. der Punkt des Verschwindens der zweiten Phase im Bodenkörper (= unteres Ende des Vertikalabfalles, das nicht immer genau bei $1\text{H}_2\text{O}$ liegt), der weitere Verlauf der Entwässerung u. a. können in der Abhängigkeit vom Alterungsgrad aus der Fig. 2 entnommen werden.

5. Die Debyeogramme der untersuchten Präparate.

Es schien sehr erwünscht, von jedem der untersuchten Präparate, für welches eine isobare Entwässerungskurve vorliegt, auch ein Debyeogramm zu besitzen und die Alterungsvorgänge an den Änderungen der Debyeogramme zu verfolgen. Diese sind mit Unter-

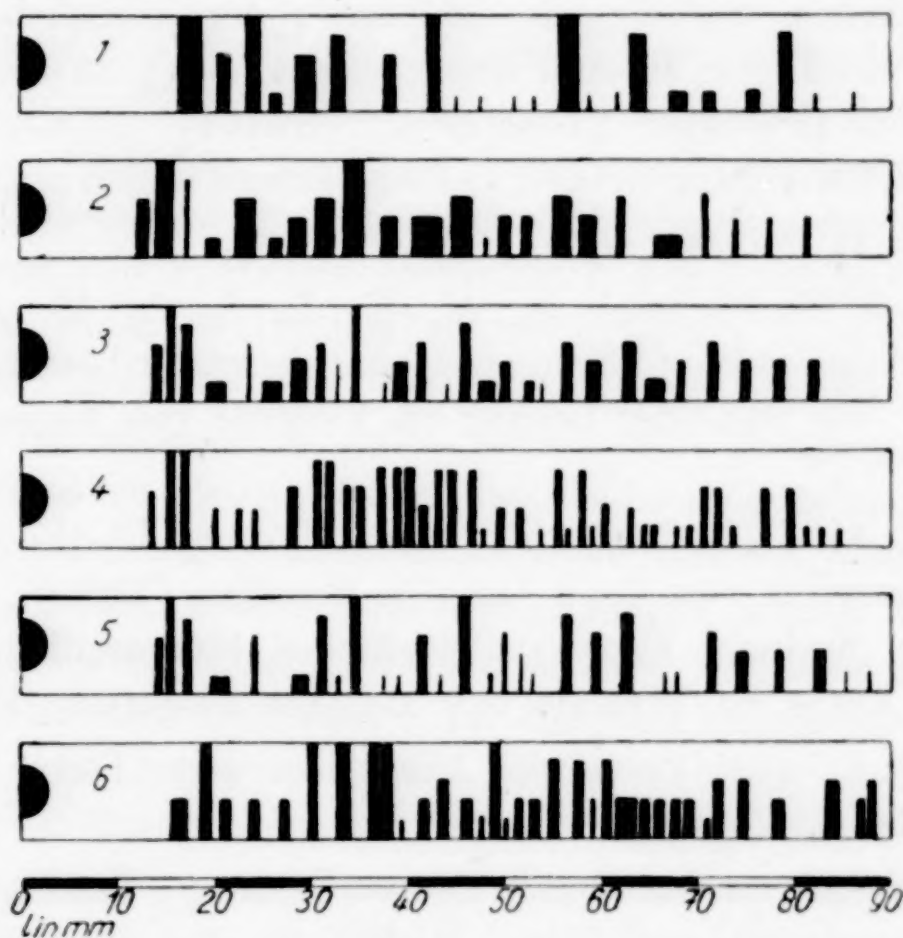


Fig. 3.

stützung der Herren Z. HERRMANN und CH. SLONIM an der gleichen Apparatur ausgeführt worden, deren Konstanten bereits früher¹⁾ mitgeteilt wurden. Die Ergebnisse sind in der Fig. 3 in der von uns bisher eingehaltenen Art wiedergegeben.

Die einzelnen Debyeogramme kommen folgenden Präparaten zu: Nr. 1 = Präparat H_1 = Böhmit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, in seinem Vor-

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. W. FRANKENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1930), 406.

kommen als natürlicher Bauxit von Les Baux; Nr. 2 = K_1' ; Nr. 3 = K_1'' ; Nr. 4 = E_1 = Hydrargillit; Nr. 5 = M = Bayerit; Nr. 6 = F_1 = Diaspor.

Außerdem wurden noch die Debyeogramme von einer größeren Anzahl anderer Präparate aufgenommen. Keine dieser Aufnahmen stimmte mit irgendeiner anderen vollständig überein; es waren stets kleinere Unterschiede in der absoluten und relativen Intensität, in der Lage und Schärfe der Linien vorhanden. Immerhin war die Annäherung an eine der in Fig. 3 unter Nr. 1—4 dargestellten Präparate so weitgehend, daß wir auf eine gesonderte Wiedergabe verzichten. Sehr ähnliche Debyeogramme

wie Nr. 1 zeigten: ein natürlicher Bauxit (der uns von Herrn YONG überlassen wurde); ein „Böhmit“, der künstlich nach der Vorschrift von BÖHM durch Fällung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in der Hitze erhalten wurde (FRICKE); „Tonerde A“ (KRAUT); „Tonerde B“, die im Vergleich zur vorangehenden viel schwächere Linien zeigt (KRAUT);

wie Nr. 2: Präparat L_1 ;

wie Nr. 3: die Präparate K_2 , K_3 , K_4 , L_2 , L_3 , L_4 , M , „Bayerit-a“, hergestellt durch rasches Füllen aus lebhaft bewegter Lösung (FRICKE); „Bayerit-b“ aus ruhender Lösung im Verlaufe von Tagen ausgefällt (FRICKE);

wie Nr. 4: ein anderer natürlicher Hydrargillit (YONG); natürlicher Hydrargillit von Capu Lane in Brasilien (YONG); natürlicher Bauxit aus Surinam (YONG); künstlicher Hydrargillit, aus einer ruhenden Lösung im Verlaufe von Monaten ausgefällt (FRICKE);

wie Nr. 6: zwei natürliche Mineralien aus Chester in Massachusetts (BÖHM, YONG).

Hierbei sind wir den Herren BÖHM (Freiburg), FRICKE (Münster), KRAUT (Dortmund) und YONG (Delft) für die Übersendung von Präparaten (welche in der obigen Zusammenstellung durch die Beifügung des Namens des Spenders kenntlich gemacht sind) zu besonderem Danke verpflichtet.

Ein Anteil des Präparates M (Bayerit), der etwa ein Jahr lang bei Zimmertemperatur in einem allseitig abgeschlossenen Raume lagerte, zeigte nach dieser Zeit das Debyeogramm wie das Präparat E_1 (Hydrargillit). Ähnlich gerichtete Beobachtungen hat auch FRICKE (l. c.) gemacht.

Ferner konnten — in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BILTZ und LEHRER (l. c.) — an einem Tonerdehydrat, das durch

Wachsen auf einem mit HgCl_2 bestrichenen Aluminiumblech entstanden war, überhaupt keine Röntgeninterferenzen erhalten werden.

6. Die Verfolgung der Alterungswege durch Aufnahme von Debyeogrammen.

Ebenso wie das Studium der Entwässerungskurven zu dem Ergebnis führte, die zwei Arten von Alterungsvorgängen zu unterscheiden, wie sie im Abschnitt 4 unter a) und b) umschrieben sind, gelangt man auch auf Grund eines Studiums der Debyeogramme zu dem gleichen Vorstellungskreis; gleichzeitig bringt aber die Untersuchungsmethode mit Röntgenstrahlen einen Einblick in die intimeren Vorgänge innerhalb des Kristallgitters während der Alterungsvorgänge.

a) Diejenigen Vorgänge, die den allmählichen Übergang von einer amorph-kolloiden Phase in eine kristallisierte darstellen, sind bereits im weitesten Umfange Gegenstand eingehender Studien gewesen. Es sind das die Vorgänge, welche die experimentelle Grundlage für den von F. HABER geschaffenen Vorstellungskreis abgeben, welcher in diesen kontinuierlich verlaufenden Übergängen einen wachsenden Ordnungsgrad, bzw. einen fallenden Dispersitätsgrad erblickt. Im einfachsten Falle werden die Übergänge durch die Debyeogramme so wiedergegeben, daß der Stoff, welcher ursprünglich keine Interferenzen gibt, allmählich schwache, breite, verschwommene Interferenzstreifen erkennen läßt, die durch immer weiter fortschreitende Verringerungen der Breite und Verstärkungen der Intensität in die Interferenzlinien des endgültig kristallisierten Stoffes übergehen. Bei unserem System ergibt sich ein solcher Verlauf durch die aufeinanderfolgende Betrachtung (vgl. Fig. 1 dieser Abhandlung) der Debyeogramme der Präparate A_1 , B_1 (HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN, l. c., S. 328), K_1' und E_1 (= Hydrargillit); allerdings stellt diese Reihe mit Rücksicht auf die Überlagerungen, die seitens der unter b) nachfolgend angeführten Erscheinungen erfolgen, kein Schulbeispiel dar.

b) In der Fig. 3 sind untereinandergestellt als Debyeogramm Nr. 1 das Präparat H_1 (= Böhmit), als Nr. 2 das Präparat K_1' , als Nr. 3 das Präparat K_1'' und als Nr. 4 das Präparat E_1 = Hydrargillit. An Hand der Fig. 2 kann man ersehen, daß dies die Reihenfolge ist, in welcher der im Abschnitt 4 unter b) charakterisierte Alterungsprozeß verläuft. Diese Reihe könnte noch durch das Debyeogramm des Präparates B_2 ergänzt werden, für welches BÖHM

(vgl. HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN, l. c., S. 328) als Charakteristik schwache, breite, verschwommene Linien des Böhmits angibt.

In der genannten Gegenüberstellung (Debyeogramm Nr. 1—4 der Fig. 3) wird man zunächst — ganz abgesehen von irgendwelchen Linienverbreiterungen — aus der Lage und den relativen Intensitäten allein schließen müssen, daß jedes Debyeogramm sich von dem anderen recht wesentlich unterscheidet und demnach einem, durch ein eigenes Kristallgitter sich auszeichnenden Individuum zukommt. In diesem Sinne hat O. KOSTELITZ¹⁾ das Präparat K_1' und das mit diesem weitgehend übereinstimmende Präparat L_1 als ein kristallisiertes Aluminiumoxyd-di-hydrat bezeichnet. Bedenkt man jedoch, daß unter den für die Zwecke dieser Abhandlung etwa insgesamt neu aufgenommenen 30 Präparaten kaum jemals auch nur zwei Debyeogramme untereinander völlig identisch waren, überblickt man ferner die diesbezüglichen Ergebnisse anderer Autoren, wie z. B. von R. FRICKE²⁾, der neben einem Bayerit-a auf Grund seiner Debyeogramme auch noch ein Übergangsglied zum Hydrargillit, den Bayerit-b annimmt, hält man sich schließlich die Ergebnisse des Abschnittes 4 vor Augen, denen zufolge der Übergang von Böhmit in Hydrargillit durch eine kontinuierliche Reihe verbunden ist, von der jedes einzelne Glied durch eine individuell charakterisierte Zersetzungstemperatur ausgezeichnet ist, — so wird man wohl eindeutig zu dem Ergebnis gelangen, daß der von dem Böhmit zu dem Hydrargillit führende Alterungsprozeß sich in den Debyeogrammen in einer kontinuierlichen Verschiebung der Lage, Intensität und vielleicht auch Breite der Interferenzlinien ausdrückt und daß die in Fig. 3 als Debyeogramm Nr. 1—4 wiedergegebenen Bilder zwar charakteristische, aber im übrigen willkürlich herausgegriffene Stadien aus dem Gesamtalterungsverlauf wiedergeben.

7. Der Übergang eines kristallisierten Hydrates durch eine Kontinuität von individuell charakterisierten kristallisierten Zwischenzuständen in ein stabileres kristallisiertes Hydrat von höherem Wassergehalt.

In den Absätzen b) der Abschnitte 4 und 6 sind wir auf Grund der isobaren Entwässerungskurven und der Debyeogramme überein-

¹⁾ Vgl. O. KOSTELITZ, Referat des Vortrages auf der 42. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, Z. angew. Chemie **42** (1929), 597.

²⁾ R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 249—256, vgl. hierzu auch Fig. 8 bei W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 305.

stimmend zu dem Satz gelangt: Der Übergang vom Böhmit durch Wasseraufnahme in den Hydrargillit vollzieht sich auf dem Wege über eine kontinuierliche Reihe kristallisierter Hydrate, von denen jedes einzelne Glied in bezug auf das Entwässerungsdiagramm (Zersetzungstemperatur) und Debyeogramm seine individuelle Charakteristik besitzt. Diese Glieder verhalten sich (abgesehen von der Forderung nach ganzzahligen stöchiometrischen Verbindungsverhältnissen) in bezug auf diese beiden angewandten Untersuchungsmethoden so, als ob jedes einzelne eine individuelle chemische Verbindung wäre. Es bedarf wohl keiner besonderen Erläuterungen, daß die Annahme, daß es sich hierbei um Mischungen bestimmter, in diskreter Weise sich voneinander unterscheidender Glieder handelt, mit den Beobachtungen völlig unvereinbar wäre. Aber auch die Merkmale einer Reihe fester Lösungen vollständiger Mischbarkeit (eine Phase variabler Zusammensetzung) bzw. eine Wasserbindung nach Art der Zeolithe sind hier nicht vorhanden, indem in diesen letzteren Fällen ein kontinuierliches Absinken der Entwässerungskurve, aber niemals ein treppenförmiger Verlauf für jeden einzelnen Zustand beobachtet wird. Ein solches Absinken wird lediglich durch eine Verbindungslinie aller Eckpunkte der Treppen angedeutet (in der Fig. 2 mit arabischen Buchstaben hervorgehoben). Als weiterer Unterschied etwa gegenüber den Zeolithen sei noch hervorgehoben, daß die an diesen beobachteten Entwässerungskurven wohl echten thermodynamischen Gleichgewichten entsprechen, daß hingegen die von uns betrachtete Reihe des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ (abgesehen von dem Hydrargillit als Endprodukt) lauter instabile Zustände umfaßt, die nur auf dem Wege einer Wasseraufnahme, aber niemals einer Wasserabgabe erreicht werden konnten. Uns ist kein Verhalten bekannt, das prinzipiell dem vorliegenden gleich wäre. Andererseits ist es wenig wahrscheinlich, daß gerade nur das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ einen solchen Erscheinungstypus aufweisen soll, so daß man in dieser Richtung die Aufmerksamkeit lenken wird.

So sehr verlockend es auch wäre, diese Ergebnisse mit den in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten mitgeteilten Ergebnissen zu vergleichen und eine große Zahl von Berührungspunkten und Überbrückungsmöglichkeiten von bisher gegensätzlich scheinenden Anschauungen aufzuweisen, so halten wir es doch für zweckmäßiger, einstweilen nur die vorliegenden Ergebnisse und deren Deutung zur Diskussion zu stellen.

8. Der Verlauf und die Geschwindigkeit der Alterungsvorgänge in der Abhängigkeit von den äußeren Umständen.

Die Alterungsvorgänge der von uns untersuchten Präparate haben sich als eine Superposition der in den Absätzen a) (Abschnitt 4 und 6) gekennzeichneten Kristallisationsvorgänge mit der in den Absätzen b) gekennzeichneten Wasseraufnahme durch die schon mehr oder minder weit vorgebildeten Kristalle darstellen lassen. Stellt schon eine einzige dieser Alterungsreihen für sich eine große Mannigfaltigkeit abgestufter Präparate dar, so wird diese Mannigfaltigkeit erheblich bei einem System gesteigert, das eine Kombination dieser beiden Vorgänge zuläßt. Inwieweit alle auf diese Weise vorstellbaren Kombinationen auch auf präparativem Wege realisiert werden können, muß einstweilen noch dahingestellt bleiben. Daß die Zahl der Präparate dieses Systems mit untereinander recht abweichenden Eigenschaften sehr groß ist, darüber läßt eine Durchsicht der Literatur keinen Zweifel. Andererseits glauben wir, vorläufig keinen Anlaß zu haben, die Existenz von Präparaten der hier ausschließlich behandelten γ -Reihe (Bezeichnungsweise von HABER) anzunehmen, die sich in dieses System nicht einfügen.

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen glauben wir hierzu folgendes sagen zu können: verhältnismäßig groß dürften die Möglichkeiten sein, unter denen die Kristallisation zum Monohydrat Böhmit rascher vor sich geht, als die Geschwindigkeit der weiteren Wasseraufnahme. Nur durch ein solches Verhalten ist es erklärlich, daß der Böhmit sich auch bei Gegenwart von überschüssigem Wasser zu bilden vermag. Ist ein Böhmit einmal zu Ende kristallisiert, so nimmt er Wasser überhaupt nicht mehr mit nachweisbarer Geschwindigkeit auf¹⁾, trotzdem er namentlich neben freiem Wasser keine stabile Existenz besitzt. Man muß also die Gitteranordnung im Böhmit als durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet, ansehen. — Wenn jedoch einmal die Wasseraufnahme begonnen hat, was bei dem nicht ganz fertig kristallisierten Böhmit verhältnismäßig leicht erfolgt, so geht sie zunächst sehr rasch vor sich, die ersten Hydratationsprodukte, wie B_2 , K_1' oder L_1 werden durchschnittlich viel seltener gefaßt als diejenigen, die sich bereits dem Wassergehalt des Trihydrats nähern. Eine wesentliche Verlangsamung der Hydratationsgeschwindigkeit tritt auf, wenn der Gehalt des Wassers, dessen

¹⁾ Vgl. hierzu W. BILTZ u. G. A. LEHRER, (l. c. S. 307). Dort ist die Bezeichnung Bauxit gleichwertig mit der hier gebrauchten Bezeichnung Böhmit.

Abspaltung bei einer konstanten Temperatur beginnt, höher wird, als es etwa einer Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Dies ist das Gebiet der Bayerite; sie gehen nur verhältnismäßig sehr langsam, aber noch in gut beobachtbaren Zeiten in das endgültige stabile Trihydrat Hydrargillit über.

Ob zwischen Böhmit und den Bayeriten bestimmte Anordnungen, die etwa den ganzzahligen stöchiometrischen Verhältniszahlen entsprechen (z. B. das Dihydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) sich von den benachbarten Hydraten durch eine größere Beständigkeit auszeichnen, kann hier nicht entschieden werden. Unsere Versuche geben keine Anhaltspunkte für das Bestehen solcher bevorzugter stöchiometrischer Anordnungen in diesem Gebiete. Indessen ist in der Beurteilung dieser Fragen die größte Vorsicht geboten, da aus den Beobachtungen von WILLSTÄTTER, KRAUT und Mitarbeiter, sowie auch der von W. BILTZ und Mitarbeiter, solche stöchiometrisch bevorzugte Anordnungen gefolgert wurden.

Was den Einfluß der äußeren Umstände auf den Alterungsverlauf anbelangt, so gewinnt man aus unseren Beobachtungen folgende Anhaltspunkte: Wir konnten keinen wesentlichen Unterschied im Alterungsverlauf derjenigen Präparate feststellen, die bei Zimmertemperatur (Präparatenreihe *K*) und denjenigen, die bei etwa 50° (Präparatenreihe *L*) gefällt waren. Hingegen zeigte es sich, daß die über 10%iger H_2SO_4 aufbewahrten Präparate wesentlich langsamer altern, als die an der Luft, unter Wasser oder in einem allseitig abgeschlossenen Gefäß aufbewahrten, trotzdem der gesamte Wassergehalt auch jener Präparate stets über 3 Mol H_2O betrug. Man wird also in einer Verminderung des über dem Präparate befindlichen Wasserdampfdruckes eine gute Handhabe besitzen, den Kristallisationsvorgang gegenüber den Vorgängen der Wasseraufnahme zu beschleunigen. Der Weg von dem amorphen Zustand (Kurve A_1 , Fig. 1) in den Zustand des Präparates K_1' (Kurve K_1' , Fig. 2) wurde in 15 Wochen zurückgelegt, während es hier bis zum Übergang in Bayerit etwa weitere 15 Wochen benötigte. Wenn größere Mengen Wasser und hohe Wasserdampfdrucke vorhanden sind, so erfolgt der Übergang in die Bayerite durchweg sehr rasch, welche letztere Zustände dann recht beständig sind; unter diesen Umständen ist also der Vorgang der Wasseraufnahme gegenüber dem Kristallisationsvorgang wesentlich beschleunigt. Diese Präparate durchschreiten einen Weg, der etwa über das Präparat B_1 (Kurve B_1 , Fig. 1) führt. Von anderer Seite sind bereits

die Umstände studiert worden, unter welchen der Alterungsweg direkt zum Hydrargillit, ohne den Umweg über die Bayerite führt (FRICKE, A. SIMON). Es ist zu hoffen, daß bei systematischer Berücksichtigung dieser und anderer Einflüsse es möglich sein wird, jedes gewünschte durch bestimmte Eigenschaften ausgestattete Präparat in gut reproduzierbarer Weise herzustellen und für jede gewünschte Verwendung auch systematisch das geeignetste Präparat ausfindig zu machen.

9. Eine schematische Zerlegung der gesamten Alterungsvorgänge in die Teilvorgänge ist in der Fig. 4 im Rahmen eines Koordinatensystems gleich dem der Fig. 1 und 2 gezeichnet. — Es stellt Fig. 4 a_1 den Alterungsverlauf dar, wie er durch eine bloße Wasseraufnahme der amorphen Stoffe ohne Kristallisationsvorgänge vor sich gehen

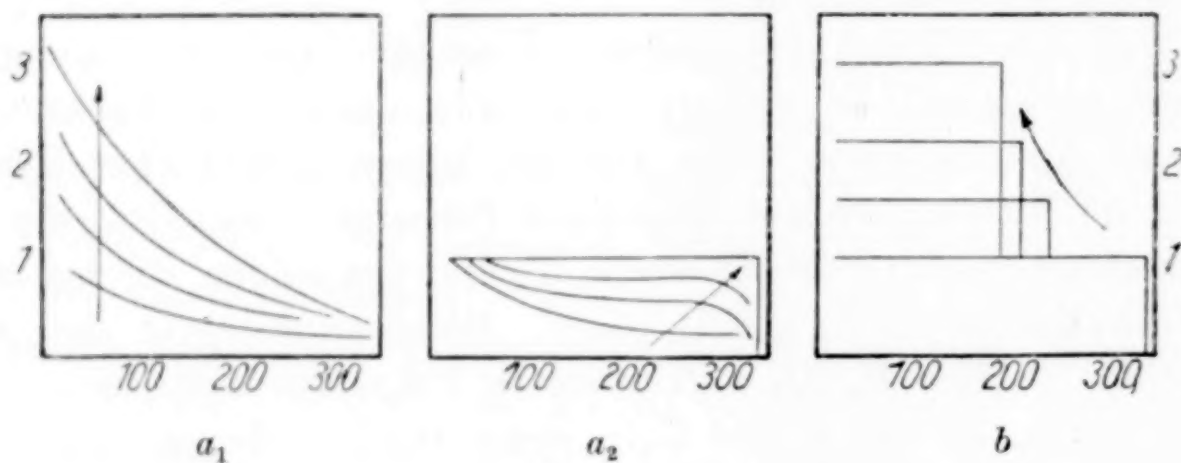


Fig. 4.

würde; das eingezeichnete wasserreichste Präparat könnte vielleicht ungefähr dem amorphen wasserreichen „indischen Tonerdehydrat“ von W. BILTZ entsprechen. — In Fig. 4 a_2 ist lediglich der Kristallisationsvorgang bei unverändertem Wassergehalt eingezeichnet. Fig. a_1 und a_2 stellen diejenigen Vorgänge dar, die gemeinschaftlich im Abschnitt 4, im Absatz a) gekennzeichnet sind. — In der Fig. 4b sind die Alterungsvorgänge schematisch eingezeichnet, welche in einer Wasseraufnahme der bereits nahezu fertig kristallisierten Stoffe, unter Beibehaltung des kristallinen Zustandes bestehen, wie dies im Abschnitt 4, im Absatz b) näher beschrieben ist. Vielfach kann man den Alterungsverlauf weitgehend im Sinne eines durch die obigen Schemen gegebenen Grenzfalles leiten; im allgemeinen wird jedoch der Alterungsverlauf die mannigfaltigsten Superpositionen dieser drei Grenzfälle aufweisen.

10. Berichtigung.

Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen auch vielfach unsere erste Mitteilung über das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ (HÜTTIG und v. WITTGENSTEIN, l. c.). Nur ein gedankliches Versehen an einer Stelle muß berichtigt werden: Wir haben für Diaspor und Böhmit nahezu den gleichen Zersetzungsdruck gemessen und daraus auf eine geringe Affinität zwischen Diaspor und Böhmit geschlossen. Die angegebenen Messungen vermögen zwar zu einer Erklärung der Tatsache beizutragen, daß sowohl Diaspor als auch Böhmit in der Natur vorkommen können, hingegen ist der noch weitergehende Schluß auf eine geringe Umwandlungsaффinität unzulässig, da sich bei der Entwässerung nicht die gleichen Produkte bilden. Diaspor gibt Korund, Böhmit hingegen das im Vergleich zu Korund an freier Energie reichere γ -Aluminiumoxyd, so daß also die Affinität Böhmit \rightarrow Diaspor ungefähr ebenso groß ist wie diejenige γ -Aluminiumoxyd \rightarrow Korund.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1929.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXI¹⁾.

Das System Kobalt(II)oxyd-Wasser.

Von GUSTAV F. HÜTTIG und ROBERT KASSLER.

Mit 4 Figuren im Text.

1. Bei der **Herstellung der Präparate** muß hier (wie auch sonst vielfach bei denjenigen Systemen, deren Oxyde in höhere Oxydationsstufen überzugehen vermögen) sorgsam jedweder Luftzutritt hintangehalten werden. In der Fig. 1a ist die Anordnung für die Fällung und Dekantation schematisch wiedergegeben. Die zu fällende Flüssigkeit befindet sich in einem 5-Literkolben, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht das Glasrohr hindurch, durch welches die Fällungs- und Waschflüssigkeit eintropft bzw. bei der Dekantation wieder herausgesaugt wird; die beiden anderen

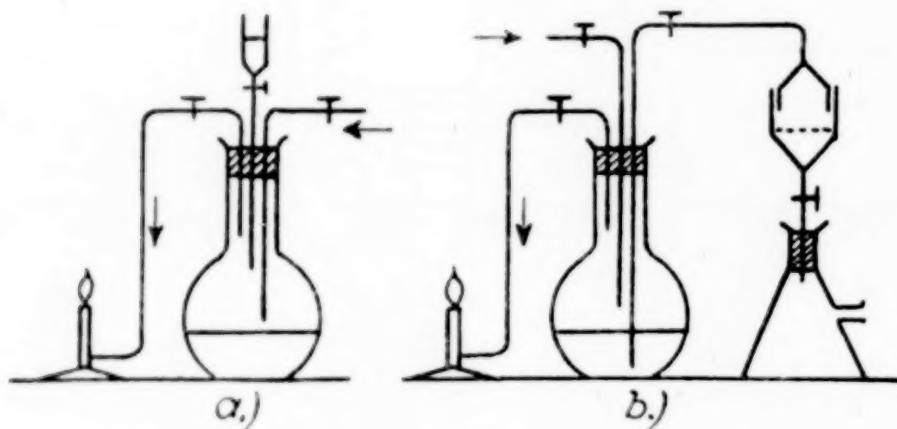


Fig. 1.

Öffnungen dienen der Zu- bzw. Ableitung von Leuchtgas, wobei die letztere zu einem brennenden Bunsenbrenner führt. Die Anordnung für die Filtration gibt Fig. 1b schematisch wieder. Es ist der Kolben, der den Niederschlag enthält, wieder in gleicher Weise wie in Fig. 1a von Leuchtgas durchströmt, während die dritte Bohrung es hier gestattet, den Niederschlag durch ein Glasrohr auf ein nach außen allseitig abgeschlossenes Glasfilter zu saugen, wobei das Filtrat in eine Saugflasche abfließt. Eine gesonderte Versuchsreihe erbrachte den Beweis für die Abwesenheit jeder Einwirkung des Leuchtgases auf die Präparate.

Präparat A_1 = blaues Kobalt(II)hydroxyd. Zu einer Lösung, bestehend aus 50 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MERCK) in 1000 g H_2O wurde eine zweite Lösung, bestehend aus 22 g KOH (KAHLBAUM) in 300 g H_2O tropfenweise bei 0° zugesetzt. Ein rascher Zusatz der Kalilauge würde eine teilweise Bildung des rosafarbenen

¹⁾ XX., G. F. HÜTTIG u. O. KOSTELITZ, Z. anorg. u. allg. Chem. die vorangehende Abhandlung.

Präparates bedingen, das nicht mehr in das blaufarbige rückverwandelbar wäre. Nach der Fällung wurde 10mal mit je 5 Liter eines vorher ausgekochten und unter Luftabschluß gekühlten Wassers dekantiert, nach welcher Behandlung in dem Waschwasser eine Reaktion auf Alkali- bzw. NO_3^- nicht mehr nachweisbar ist. Sowohl die blauen, als auch die rosafarbenen Niederschläge des hydratisierten Kobalt(II)oxyds zeigen eine viel größere Absetzungsgeschwindigkeit und eine viel geringere Peptisierbarkeit als die entsprechenden Niederschläge des Kobalt(III)oxyds. Während des Waschvorganges verliert die blaue Farbe etwas an Reinheit, die aber, wie die vollständigen Analysen zeigten, nicht auf nachweisbare Oxydationen oder Verunreinigungen zurückzuführen sind. Das Präparat wurde im Exsiccator über H_2SO_4 (1:1) getrocknet und nach der Methode, wie sie schon früher mitgeteilt wurde¹⁾, analysiert, wobei sich die Zusammensetzung $\text{CoO} \cdot 1,850 \text{H}_2\text{O}$ ergab. Wichtig ist, daß in dem blauen Präparat überhaupt kein Alkali festgestellt wurde, so daß in Übereinstimmung mit HANTZSCH²⁾ die blauen Präparate keinesfalls als basische Salze anzusehen sind.

Präparat A_2 ist entstanden, indem etwa 4 g des Präparates A_1 mit 20 g Wasser in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschmolzen wurden; dann wurde die Temperatur während 2 Stunden auf 200° gesteigert, bei dieser Temperatur 8 Stunden belassen, was etwa dem Wasserdampfdruck von 15,3 Atm. entspricht und dann wieder während 2 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierauf wurde die Substanz im Exsiccator über H_2SO_4 (1:1) getrocknet. Die Analyse zeigte, daß bei dieser Behandlung eine geringfügige Oxydation eintrat. Die Zusammensetzung, die das Präparat hatte, läßt sich durch die Formel $\text{CoO} \cdot 0,02 \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,73 \text{H}_2\text{O}$ wiedergeben.

Präparat B_1 = rosa Kobalt(II)hydroxyd. 40 g KOH (KAHLBAUM) wurden in 500 g H_2O gelöst und auf 0° gebracht. In diese Lösung wurde eine zweite Lösung, hergestellt aus 40 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (MERCK) und 1000 g H_2O und nachherige Kühlung auf 0° , tropfenweise unter stetem Schütteln eingeführt. Unter diesen Umständen geht die ursprüngliche blaue Farbe der ausfallenden Flocken rasch in Rosa über. In dem Maße, als die Konzentration der OH^- -Ionen abnimmt, verlangsamt sich die Geschwindigkeit dieses Farbenwechsels. Das ausgewaschene, filtrierte und im Exsiccator über H_2SO_4 (1:1) getrocknete Präparat entspricht der Zusammensetzung $\text{CoO} \cdot 1,941 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat B_2 ist aus dem Präparat B_1 in der gleichen Weise entstanden wie A_2 aus A_1 (Erhitzen unter Wasser in der Bombe). Die Analyse ergab eine Zusammensetzung entsprechend $\text{CoO} \cdot 0,017 \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,91 \text{H}_2\text{O}$.

2. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen

($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$) sind unter Verzicht auf die tabellarische Wiedergabe³⁾ in der Fig. 2 in der üblichen Weise dargestellt. Die Einstellung des Dampfdruckes geht zu Beginn sehr rasch, sie geht hingegen sehr langsam vor sich, wenn der Wassergehalt unterhalb eine Zusammen-

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 279.

²⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. Chem. 73 (1912), 304.

³⁾ Die zahlenmäßige Wiedergabe der Ergebnisse ist enthalten bei R. KASSLER, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule, Prag 1929.

setzung $\text{CoO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ gesunken ist; hier bedarf die Einstellung eines einzigen Punktes 8–10 Tage. Sobald die Temperatur bis etwa 80° angestiegen war, zeigten sämtliche Präparate übereinstimmend eine graue Farbe.

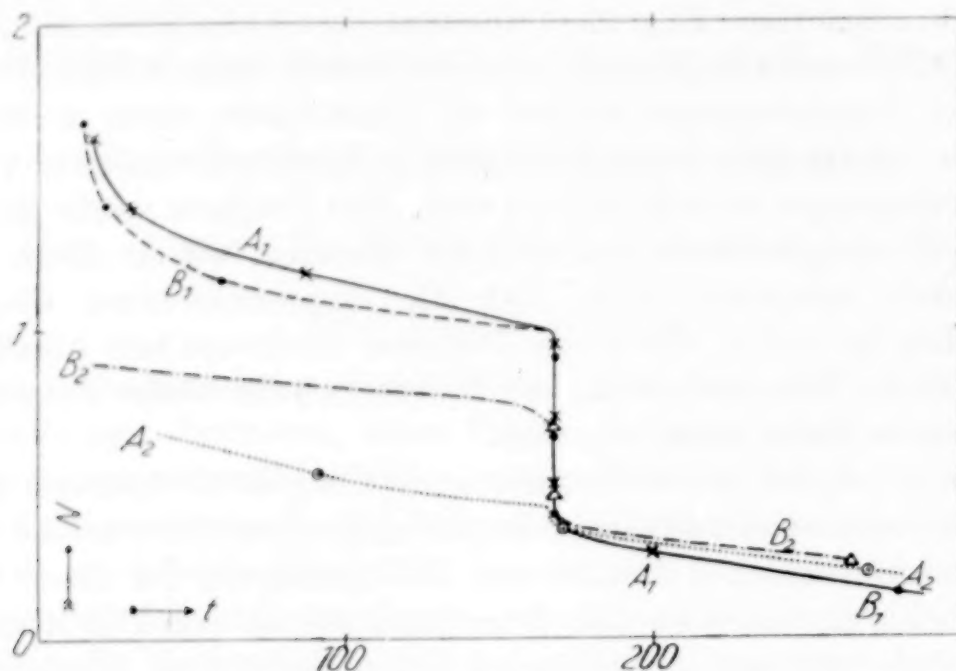


Fig. 2.

Die Temperatur des Vertikalabfalles, den die Präparate A_1 , B_1 und B_2 zeigen, liegt bei 168° .

3. Messung der Entwässerungsgeschwindigkeiten bei niederen Temperaturen.

Für diese Versuche wurde ein Exsiccator verwendet, der es gestattete, den die Substanz enthaltenden Apparatteil durch Ein-

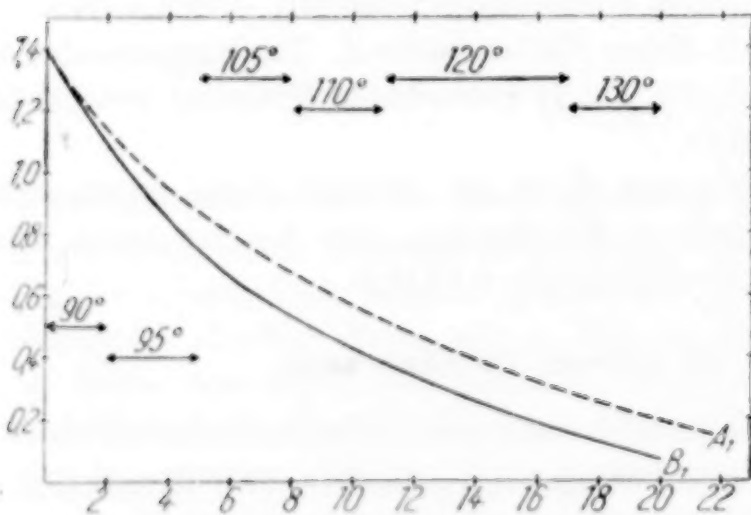


Fig. 3.

senken in einen Ofen auf konstanter Temperatur zu halten, hingegen das Trocknungsmittel bei Zimmertemperatur zu belassen¹⁾. Das Präparat A_1 (= blaues Kobalt(II)hydroxyd) und ebenso das Präparat B_1 (= rosa Kobalt(II)hydroxyd) wurden durch vorsichtiges Vortrocknen auf den gleichen Wassergehalt,

entsprechend der Zusammensetzung $\text{CoO} \cdot 1,41\text{H}_2\text{O}$ gebracht. Hierauf wurde von jedem dieser Präparate 0,0964 g abgewogen und in der

¹⁾ A. STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, II. Band, 1. Hälfte, S. 405, Fig. 265. Berlin 1919.

gleichen Stellung in den gleichen mit P_2O_5 beschickten Vakuum-exsiccator (vgl. oben) eingeführt. Nun wurde der Teil des Exsiccators, der diese beiden Substanzen enthält, während 48 Stunden auf 90° gehalten und hierauf durch Wägung die Wasserabgabe während dieser Zeit bestimmt. Anschließend daran wurden diese Versuche bei einer stets etwas gesteigerten Temperatur wiederholt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Fig. 3 wiedergegeben; auf der Ordinatenachse sind die Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol CoO , auf der Abszissenachse sind die Anzahl Tage aufgetragen, die seit dem Beginn des Erhitzens verstrichen waren, außerdem ist in der Figur diejenige Temperatur vermerkt, auf welcher das Präparat an dem betreffenden Tage gehalten wurde.

4. Die Debyeogramme,

welche unter Mithilfe der Herren Z. HERRMANN und CH. SLONIM aufgenommen wurden, sind in gleicher Weise wie früher¹⁾ in Fig. 4 aufgenommen.

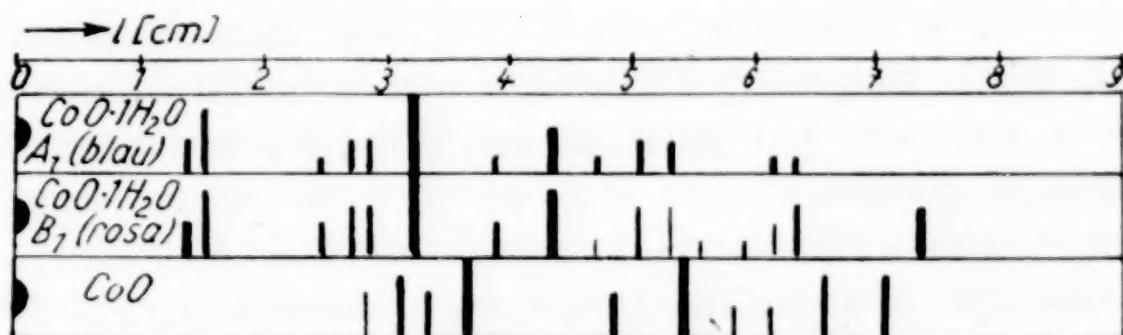


Fig. 4.

Das Präparat A_1 und B_1 hat die Interferenzlinien an den gleichen Stellen. Geringfügige Unterschiede ergeben sich insofern, als die Linien des Präparates A_1 vergleichsweise etwas schwächer auftreten und im Einklang damit auch die Gesamtzahl der zur Beobachtung gelangenden Linien etwas geringer ist, daß ferner auch kleine Verschiebungen innerhalb der relativen Intensitätswerte auftreten, und daß bei A_1 eine — allerdings sehr geringe — Verbreiterung der Linien beobachtet wird. — Das Debyeogramm von A_1 und B_1 ist völlig verschieden von dem Debyeogramm des Kobalt(II)oxyds.

¹⁾ Die zu einer Auswertung notwendigen Apparatkonstanten sind in der Abhandlung über Oxydhydrate XVII., Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 285 angegeben. Als notwendige Ergänzung sei angegeben, daß hier wie dort Eisenstrahlung angewendet wurde. — Bezüglich der Verwertung von Debyeogrammen des $Co(OH)_2$ zwecks Festlegung der Gitterstruktur vgl. G. NATTA, Gazz. chim. Ital. **58**, 344—358 und G. NATTA und M. STRADA, Gazz. chim. Ital. **58**, 419—433. — Vgl. ferner a. M. LE BLANC und E. MÖBIUS, Z. phys. Chem. Abt. A **142**, 151—176.

5. Auswertung¹⁾.

Die isobare Entwässerungskurve des Präparates A_1 (= blaues Kobalt(II)hydroxyd, vgl. Abschnitt 2, Fig. 2) zeigt, daß etwa 1,5 Mole H_2O pro Mol CoO stärker gebunden sind, als einem bloß mechanisch anhaftenden Wasser entsprechen würde. Bei der Entwässerung wird etwa das erste halbe Mol bei steigender Temperatur kontinuierlich abgegeben. Wir müssen dieses Wasser als kolloid bzw. adsorptiv gebunden bezeichnen. Bei seiner Entfernung tritt keine Aufteilung des Bodenkörpers in zwei Phasen ein. Ist die Entwässerung bis zu einer Zusammensetzung $CoO \cdot 1H_2O$ vorgeschritten, so zeigt genau von hier ab die Entwässerungskurve einen plötzlichen Vertikalabfall, der bei $p_{H_2O} = 10$ mm bei der Temperatur 168° liegt. Von hier ab müssen zwei Phasen im Bodenkörper angenommen werden: Ein kristallisiertes Monohydrat, $CoO \cdot 1H_2O$, und ein Abbauprodukt etwa von der Zusammensetzung $CoO \cdot 0,4H_2O$. Solange das Monohydrat nicht vollständig zersetzt ist, wird immer wieder die gleiche Zersetzungstemperatur von 168° gemessen. Die Entwässerung des Bodenkörpers $CoO \cdot 0,4H_2O$ geht abermals kontinuierlich mit steigender Temperatur vor sich; die letzten Reste Wasser werden sehr fest gehalten; bei 300° wird noch immer etwa 0,1 Mol H_2O gebunden.

Die isobare Entwässerungskurve des Präparates B_1 (= rosafarbiges Kobalt(II)hydroxyd, vgl. Abschnitt 2, Fig. 2) zeigt gegenüber A_1 einen Unterschied in bezug auf die Bindung etwa des ersten halben Moles adsorptiv festgehaltenen Wassers; dieses Wasser ist etwas lockerer gebunden. Die übrige Entwässerung verläuft bei A_1 und B_1 durchaus gleich. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß in diesen Teilen der Entwässerung bereits identische Präparate vorliegen, indem ja auch in bezug auf die Farbe hier in beiden Fällen nur noch die gleiche graue Färbung beobachtet wurde. Dies ist auch angesichts der geringen Stabilität, welche die jüngeren, an freier Energie reicheren, blauen Präparate gegenüber den rosa Präparaten zeigen, verständlich. Da sich bisher von keiner Seite Anhaltspunkte ergeben haben, denen zufolge ein über die Zusammensetzung $CoO \cdot 1H_2O$ hinausgehender Wassergehalt als chemisch gebunden an-

¹⁾ Mit Rücksicht auf eine in Vorbereitung befindliche Monographie über Oxydhydrate möge an dieser Stelle die Diskussion der Ergebnisse anderer Autoren auf das Notwendigste beschränkt bleiben. — Vgl. auch die Übersicht der bisherigen Ergebnisse bei H. B. WEISER, „The Hydrous Oxides“, New York 1926, S. 147—151.

zunehmen wäre ist die festere Bindung dieses Wassers in dem Präparat A_1 — unbeschadet etwaiger sonstiger tiefergehender Unterschiede zwischen den rosa und blauen Kobalt(II)hydroxyden — auf einen feineren Dispersitätsgrad der blauen gegenüber den rosafarbigem Verbindungen zurückzuführen.

Der Vergleich der Debyeogramme der Präparate A_1 und B_1 zeigt, daß diese Präparate das identische Kristallgitter haben, welch' letzteres aber völlig verschieden ist von einem Kristallgitter des wasserfreien CoO . Geringfügige Verschommenheiten der Interferenzlinien des Präparates A_1 dürften in der gleichen Weise wie die Entwässerungskurven auf einen etwas feineren Dispersitätsgrad der blauen, gegenüber der rosa Modifikation hinweisen¹⁾. Von einer chemischen Verschiedenheit, die sich auch in einer gitterstrukturellen Verschiedenheit ausdrücken würde, kann demnach keinesfalls hier die Rede sein. Indessen hat W. BILTZ²⁾ gezeigt, daß es stöchiometrisch-chemische Additionen gibt, die in einer Veränderung des Debyeogrammes nicht oder nicht wesentlich zum Ausdruck kommen, wie auch nach A. THIEL und LUCKMANN³⁾ chemisch verschiedene Stoffe (In_2O , In_2S , InO , InS , In_2O_3 , In_2S_3) gibt, die innerhalb der Versuchsfehler das gleiche Debyeogramm zeigen. Das Auftreten einer neuen starken Linie und die relative Verstärkung bereits vorhandener Linien im Debyeogramm des Präparates B_1 lassen den Rückschluß zu, daß der Übergang der blauen in die rosafarbigem Verbindungen nicht nur in einer Verringerung des Dispersitätsgrades, sondern auch in Steigerungen des Ordnungsgrades besteht, indem das Wasser aus ursprünglich wenig geordneten Lagen oder aus dem Zustande der völlig freien Beweglichkeit eines Teiles desselben in immer geordnetere, ortsfeste Lagen, unter Ausbildung einwandfreier Gitterebenen gebunden wird. Dies würde sich mit dem Vorstellungskreis von A. HANTZSCH⁴⁾ berühren, der für den Über-

¹⁾ Nach Abschluß dieser Abhandlung sind von CH. W. STILLWELL (J. physical Chem. **33**, 1247—1272) Untersuchungen veröffentlicht worden, denen man entnehmen muß, daß es gelungen ist amorphe blaue Präparate zu fassen, welche also im gleichen Sinne, aber noch weiter entfernt als unsere blauen Präparate von den rosafarbigem Präparaten lagen. — In diesem Zusammenhange sei mitgeteilt, daß unsere röntgenspektroskopisch untersuchten blauen Präparate auch nach der Durchstrahlung mit Röntgenlicht ihre blaue Farbe unverändert zeigten.

²⁾ W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 306.

³⁾ A. THIEL u. H. LUCKMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 353—371.

⁴⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. Chem. **73** (1912), 304.

gang der blauen in die rosafarbigen Verbindungen der Formulierung $\text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$ angibt.

Die Versuche über die Entwässerungsgeschwindigkeiten bei niederen Temperaturen (Abschnitt 3) zeigten in Übereinstimmung mit den isobaren Entwässerungskurven, daß zu Beginn der Entwässerung die blauen Verbindungen ihr Wasser langsamer abgeben als die rosafarbigen, daß hingegen die H_2O -Abgabe in beiden Fällen dieselbe ist, wenn der Wassergehalt etwa auf die Zusammensetzung $\text{CoO} \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ gesunken ist; von hier ab verläuft die Kurve A_1 und B_1 (Fig. 3) parallel. Diese Versuchsanordnung stellt auch die Bedingungen dar, unter welchen die Präparate unter möglichst geringer Erwärmung entwässert werden können. Auch bei dieser Anordnung zeigt es sich jedoch, daß schon bei einer Entwässerung, die nur etwa bis zu einer Zusammensetzung $\text{CoO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ vorgeschritten ist, nur noch schwer nachweisbare Unterschiede im Verhalten der blauen und rosafarbigen Präparate zu beobachten sind¹⁾. Wir halten es für wahrscheinlich, daß eine gewisse, wenn auch kleine, über den Wassergehalt des Monohydrats hinausgehende Wassermenge notwendig ist, um den Unterschied zwischen diesen beiden Formen festzuhalten.

Die isobaren Entwässerungskurven des Präparates B_2 und vor allem des Präparates A_2 (Abschnitt 2, Fig. 2) zeigen, daß bei höheren Temperaturen, auch wenn flüssiges Wasser im Gleichgewicht mit seinem Wasserdampf über dem Präparat lagert, ein Zerfall des Monohydrats stattfindet. Da es nahezu ausgeschlossen erscheint, daß die Tensionskurve des reinen Wassers mit der Tensionskurve des Monohydrats einen Schnittpunkt ergibt, wird man annehmen müssen, daß auch bei Zimmertemperatur und wohl auch weit darunter das Monohydrat überhaupt — auch in direkter Berührung mit kondensiertem Wasser — kein stabiles Existenzgebiet besitzt und auch die von uns gemessenen Zersetzungsdrucke keinen thermodynamischen Gleichgewichten entsprechen. In der Tat ist es bis jetzt auch nicht möglich gewesen Kobalt(II)oxydmonohydrat durch direkte Addition von kristallisiertem Kobalt(II)oxyd und Wasser zu erhalten. Hingegen sprechen unsere Versuche dafür, daß die letzten, bei der Entwässerung zu entfernenden zeolithisch gebundenen Wasser-

¹⁾ Solche Unterschiede sind nach HANTZSCH, Z. anorg. Chem. **73** (1912), 304 bei einem (im Vergleich zu unseren Versuchen) raschen Erhitzen nachweisbar, indem das Wasser aus den rosafarbigem Verbindungen schwerer austreibbar ist, als aus den blauen (vgl. hierzu letzten Absatz dieser Abhandlung).

anteile unter den Bedingungen, bei welchen die isobaren Entwässerungen stattfanden, stabil gebunden sind.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bei den blauen Verbindungen (Präparat A_2 , Fig. 2) das Erhitzen in der Bombe zu einer vollständigen Zerstörung des Monohydrats geführt hat, während die ganz gleiche Behandlung bei dem rosafarbigem Präparat (B_2 , Fig. 2) in der gleichen Zeit nur etwa die Hälfte des Monohydrats zerstören konnte. Hier ist deutlich zu ersehen, daß das als Monohydrat gebundene Wasser (im Gegensatz zu dem adsorptiv über das Monohydrat hinausgehende Wasser) bei den blauen Verbindungen gegenüber äußeren zerstörenden Einflüssen viel empfindlicher ist, als bei den rosafarbigem Verbindungen, was sich mit früheren Ausführungen von uns deckt.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1929.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXII.¹⁾**Über die katalytische Wirksamkeit des aus verschiedenen Kobaltoxydhydraten hergestellten metallischen Kobalts.**

Von GUSTAV F. HÜTTIG und ROBERT KASSLER.

Mit einer Figur im Text.

1. Problemstellung: Die Erfahrungen der letzten Jahre lassen vermuten, daß die großen Unterschiede, welche die nach verschiedenen präparativen Vorschriften hergestellten Oxydhydrate des gleichen Systems aufweisen, sich auch noch als Verschiedenheiten in den aus diesen Präparaten durch Entwässerung hergestellten Oxyden kundtun, ja daß sogar die aus diesen Oxyden durch Reduktion hergestellten Metalle untereinander noch bedeutsame Unterschiede im katalytischen Verhalten zeigen können. Im Nachfolgenden werden die Beobachtungen mitgeteilt, die bezüglich der katalytischen Wirksamkeit von metallischem Kobalt gemacht wurden, welches aus verschieden charakterisierten Oxydhydraten und Oxyden dargestellt wurde.

2. Bei der Darstellung der Präparate wurde das zu reduzierende Ausgangsmaterial und die Reduktionstemperatur variiert; als Ausgangsmaterial wurden womöglich solche Präparate verwendet, deren nähere Charakteristik schon bekannt ist; die Reduktion erfolgte im Wasserstoffstrom.

Die Präparate *A* sind aus Präparaten des Systems $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ entstanden; hierbei wurde die für das Präparat *A*₁ der Abhandlung XVII²⁾ (= Präparat *A*₁ [XVII]) gegebene Arbeitsvorschrift eingehalten. Hieraus entstand das Präparat *A*₁ [XXII] durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 300° während 18 Stunden, wobei ein Präparat mit 99,67% Co resultierte und ein anderes Präparat *A*₂ [XXII] durch Reduktion bei 550° während 6 Stunden, wobei ein Präparat mit 99,86% Co resultierte.

Das Präparat *B*₁ [XXII] ist durch Reduktion von Co_3O_4 bei 300° während 24 Stunden entstanden und enthielt 99,75% Co. Das Präparat *B*₂ [XXII] (99,82% Co) wurde in gleicher Weise durch Reduktion bei 400° während 8 Stunden und das Präparat *B*₃ [XXII] (99,85% Co) bei 500° während 5 Stunden

¹⁾ Vgl. XXI, G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 16.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 279.

hergestellt. Das bei allen diesen *B*-Präparaten als Ausgangsmaterial verwendete Co_3O_4 wurde durch Erhitzen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 300° an der Luft gewonnen, wobei ein Präparat von der annähernden Zusammensetzung Co_3O_4 resultierte¹⁾.

Das Präparat C_1 [XXII] ist aus dem Präparat A_1 der Abhandlung XXI (= Präparat A_1 [XXI] = blaues Kobalt(2)-hydroxyd) durch Reduktion bei 300° während 20 Stunden (99,83% Co) und das Präparat C_2 [XXII] (99,91% Co) ist in gleicher Weise bei 550° während 8 Stunden entstanden.

Die Präparate *D* sind durch Reduktion von CoO dargestellt worden; dieses CoO wurde erhalten, indem das Co_3O_4 (vgl. die Präparate *B*) im Platintiegel am Gebläse während 3 Stunden geglüht wurde¹⁾. Hierauf wurde das CoO fein gepulvert und im Platinschiffchen reduziert. Das Präparat D_1 [XXII] (99,87% Co) wurde bei 550° während 4 Stunden, das Präparat D_2 [XXII] (99,81% Co) wurde bei 1000° während 4 Stunden und das Präparat D_3 [XXII] (99,89% Co) wurde bei 1200° während 6 Stunden reduziert.

Da über die reduzierende Wirkung des Wasserstoffes gegenüber den Cobaltoxyden sich in der Literatur widersprechende Angaben vorfinden, seien von unseren Beobachtungen noch die folgenden hier mitgeteilt: Wenn man ein Präparat von der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2,85 \text{ H}_2\text{O}$ (= Präparat A_1 [XVII]) während 5 Stunden im Wasserstoffstrom (65 Blasen/Minute) erhitzt auf

250, 300, 350, 400 und 500°C ,

so enthält das Reduktionsprodukt

77,52 84,25 91,82 99,34 und 99,86% Co.

3. Die Versuchsanordnung: Die katalytische Wirksamkeit wurde an dem Zerfall der Ameisensäure entsprechend der Gleichung $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ geprüft²⁾. Durch eine Reihe von Vorversuchen, bei welchen sowohl die flüssigen als auch die gasförmigen

¹⁾ Über die Grenzen der Existenzgebiete von Co_3O_4 und CoO vgl. J. A. HEDVALL, Z. anorg. Chem. **86** (1914), 201 und M. LE BLANC u. E. MÖBIUS, Z. phys. Chem. Abt. A **142** (1929), 151—176.

²⁾ Bei der Anordnung und Ausführung dieser Versuche wurden wir von den Herren H. TROPSCH, Direktor des Kohlenforschungsinstitutes in Prag und E. BIRK, Leiter des Hochdrucklaboratoriums des Vereins für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, unterstützt, wofür auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei. Nähere Angaben über die Katalysierung dieser Reaktion sind enthalten bei A. MAILHE, Chem.-Ztg. **33** (1909), 242; J. B. SENDERENS, Compt. rend. **148** (1909), 927; P. SABATIER u. A. MAILHE, Compt. rend. **152** (1911), 1212; K. A. HOFMANN u. H. SCHIBSTED, Ber. **51** (1918), 1389; C. N. HINSELWOOD, H. HARTLEY u. B. TOPLEY, Proc. Roy. Soc. A **100** (1922), 575; H. C. TINGEY u. C. N. HINSELWOOD, Journ. chem. Soc. **121** (1922), 1668; C. N. HINSELWOOD u. B. TOPLEY, Journ. chem. Soc. **123** (1923), 1014; H. ADKINS u. B. H. NISSEN, Journ. Am. Soc. **45** (1923), 809; H. TROPSCH, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle **7** (1922/23), 1; WM. L. NELSON u. C. J. ENGELDER, Journ. Phys. Chem. **30**, 470—475; B. B. WESCOTT u. C. J. ENGELDER, Journ. Phys. Chem. **30**, 476—479; C. H. D. CLARK u. B. TOPLEY, Journ. Phys. Chem. **32**, 121—126.

Reaktionsprodukte analysiert wurden, wurde festgestellt, daß unter den von uns für die Hauptversuche gewählten Bedingungen die Reaktion praktisch ausschließlich im Sinne obiger Reaktionsgleichung verläuft. Ebenso haben wir uns auch überzeugt, daß die leere, mit keinem Katalysator beschickte Apparatur keinerlei Zersetzung der Ameisensäure herbeiführt.

Die Versuchsanordnung ist prinzipiell die gleiche, wie sie von H. TROPSCH¹⁾ benutzt wurde. Die Ameisensäure tropfte aus einer Bürette in einen, auf die konstante Temperatur von 130° gehaltenen Glaskolben, von wo aus die sofort vollständig verdampfende Ameisensäure durch ein Jenaer Glasrohr geleitet wurde, in welchem sich der Katalysator befand und das mittels eines elektrischen Kupferblockofens auf einer homogenen und innerhalb des Intervalles $\pm 1^\circ \text{C}$ konstanten Temperatur gehalten wurde. Für die bei den höchsten Temperaturen ausgeführten Versuche wurden die erforderlichen Änderungen in der Anordnung durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden nach dem Verlassen des Ofens durch einen LIEBIG'schen Kühler geleitet und durch Titration eines aliquoten Anteiles des Kondensats wurde die unzersetzte Menge Ameisensäure bestimmt. Als Ausgangsprodukt wurde eine Ameisensäure von MERCK benutzt, die nahezu 100%ig war und deren Analyse den Gehalt von 1196 g in 1000 cm³ ergab. Der Zuflußhahn an der Eintropfbürette ermöglichte es, die in die Reaktion eintretende Ameisensäure der Gesamtmenge und Geschwindigkeit nach einzuregulieren, welche letztere stets 0,2 cm³ Flüssigkeit pro Minute betrug. Der Katalysator wurde vor jedem Versuch in stets der gleichen Weise bis zur Mehlfeinheit gepulvert und jedesmal 7,65 g desselben in ein Jenaer Glasrohr von 0,7 cm lichter Weite und 50 cm Gesamtlänge eingeführt; die Länge der Katalysatorschichte betrug 11 cm, der Katalysator wurde an der Austrittsstelle des Gases durch das in die Kontaksubstanz eintauchende Thermometer festgehalten; der Gaseintritt erfolgte durch eine schmale Düse. Die Gesamtdauer des Versuches betrug 1 bis 3 Stunden und wurde so gewählt, daß die Menge der durch Kondensation wieder erhaltenen Ameisensäure 8—10 cm³ betrug.

Unsere so erhaltenen Versuchsergebnisse erwiesen sich als streng reproduzierbar. Schwankungen in der Ausbeute zeigten sich lediglich etwa in den ersten 20 Minuten, wenn ein neuer Katalysator zur Verwendung gelangte oder wenn ein bei einer bestimmten Temperatur benutzter Katalysator für eine neue Temperatur verwendet wurde. Dementsprechend sind im nachfolgenden die Ergebnisse jedes Versuches innerhalb der ersten halben Stunde unberücksichtigt geblieben.

4. Die Versuchsergebnisse sind unter Verzicht auf eine tabellarische Wiedergabe in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Temperatur aufgetragen, bei welcher der betreffende Versuch stattfand, auf der Ordinatenachse die Anzahl

¹⁾ H. TROPSCH l. c.

Prozente der hierbei zersetzten Ameisensäure. Demnach ist die katalytische Wirksamkeit eines jeden Präparates in dieser Figur durch eine eigene Kurve charakterisiert, welche die gleiche Bezeichnung wie das hierbei verwendete und seiner Darstellung nach in Absatz 2 beschriebene Präparat trägt.

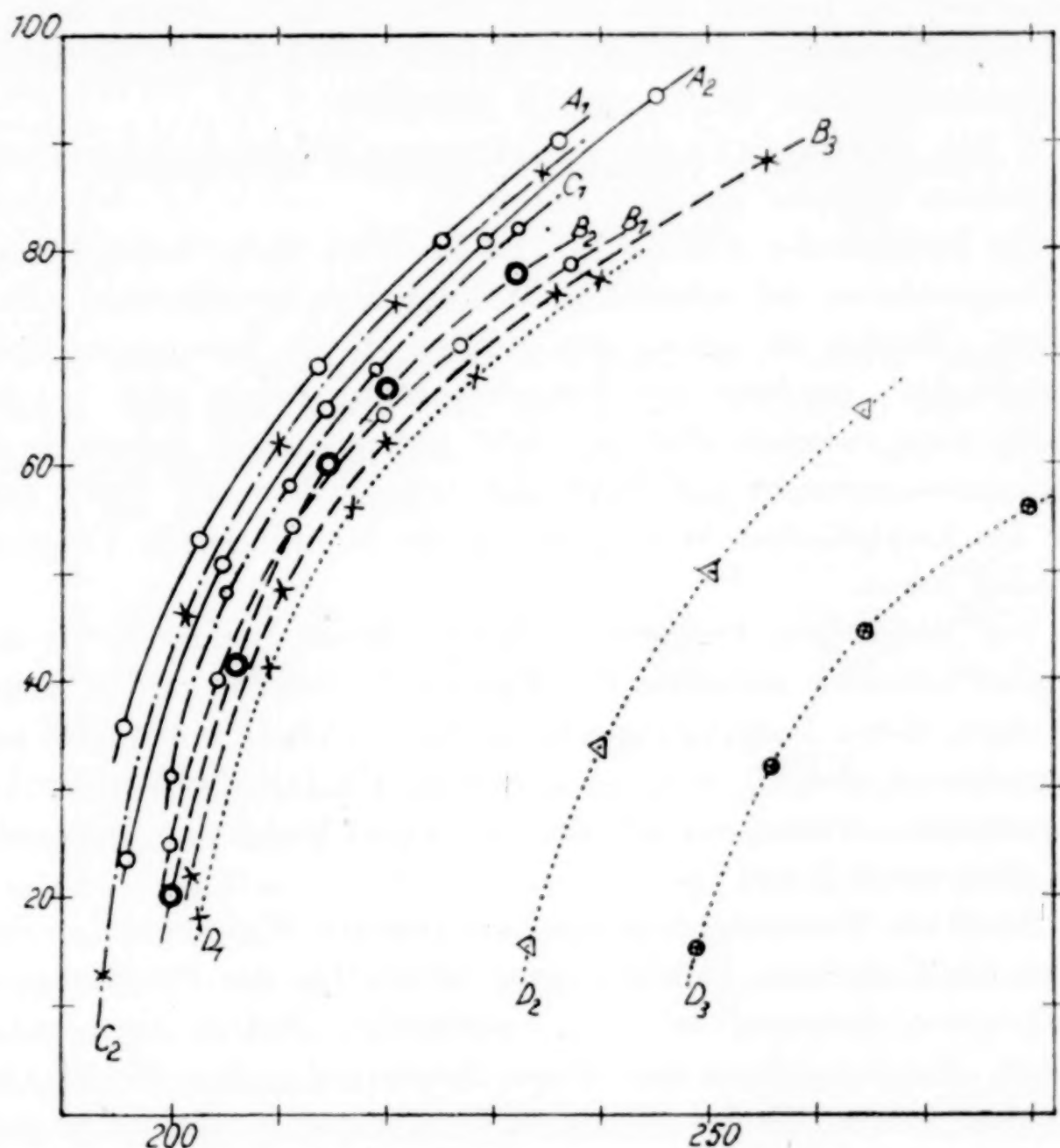


Fig. 1.

Die Fig. 1 zeigt, daß die Präparate nach fallender katalytischer Wirksamkeit geordnet folgende Reihe ergeben: A_1 (300°), C_2 (550°), A_2 (550°), C_1 (300°), B_1 (300°), B_2 (400°), B_3 (500°), D_1 (550°), D_2 (1000°), D_3 (1200°); hierbei ist der Bezeichnung des Präparates jedesmal die Temperatur in Klammern beigelegt, bei welcher die Reduktion zu metallischem Kobalt stattfand. Während sich die Aktivität der erstgenannten 8 Präparate voneinander nicht allzusehr unterschied — bei manchen, durch benachbarte Kurven charakterisierten Präparate, sogar nicht mehr als der experimentelle Fehler

betrug — zeigte das Präparat D_2 und insbesondere das Präparat D_3 eine wesentlich geringere katalytische Wirksamkeit.

Eine Anzahl gesonderter Versuche, auf deren in die Einzelheiten gehende Wiedergabe hier verzichtet werden soll, zeigten, daß die Unsicherheiten in den prozentuellen Angaben (Werte auf der Ordinatenachse) im Bereich von 200°C etwa $\pm 2,5$ Einheiten beträgt, welche Unsicherheit bei höheren Temperaturen geringer, bei tieferen Temperaturen höher ist.

5. Die Auswertung der Ergebnisse: Wir können aus unseren Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen:

Die katalytische Wirksamkeit ist in erster Reihe bedingt durch die Temperaturen, bei welchen die Reduktion zu metallischem Kobalt erfolgte. Hierbei ist jedoch der Einfluß dieser Temperatur kaum wahrnehmbar, insolang die Temperaturunterschiede sich in dem Bereich etwa zwischen 300° und 550° bewegen; eine Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 1000° und insbesondere auf 1200° , setzt aber die katalytischen Wirksamkeiten der resultierenden Präparate erheblich herab.

Von denjenigen Präparaten, welche durch Reduktion in dem Temperaturbereich zwischen 300 und 550° erhalten wurden, zeigen diejenigen, deren Ausgangsmaterialien durch Fällung entstanden sind (Präparate A und C) eine etwas höhere katalytische Wirksamkeit als Präparate, welche aus den Oxyden durch Reduktion entstanden sind (Präparate B und D).

Größere Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit, welche in der der Reduktion vorangehenden Geschichte des Präparates bedingt wären, konnten bei dem metallischen Kobalt nicht gefaßt werden. Verallgemeinerungen dieses Satzes auf andere Metalle, insbesondere solche, die bei niedrigen Temperaturen reduzierbar sind, oder gar auf Metalloxyde, scheinen uns ohne vorherige systematische experimentelle Prüfung unzulässig zu sein.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1929.

Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. IV¹⁾.

Nachtrag zu der Mitteilung: Eine Systematik der seltenen Erden²⁾.

VON WILHELM KLEMM.

Mit 1 Figur im Text.

In einer vorhergehenden Mitteilung war darauf hingewiesen worden, daß man nach dem chemischen Verhalten und anderen Eigenschaften nachstehendes „periodische System“ der 3-wertigen Ionen der seltenen Erden³⁾ aufstellen kann:

1. . . . (Ba⁺⁺⁺) **La⁺⁺⁺**
2. Ce⁺⁺⁺ Pr⁺⁺⁺ Nd⁺⁺⁺ 61⁺⁺⁺ Sm⁺⁺⁺ Eu⁺⁺⁺ **Gd⁺⁺⁺**
3. Tb⁺⁺⁺ Dy⁺⁺⁺ Ho⁺⁺⁺ Er⁺⁺⁺ Tu⁺⁺⁺ Yb⁺⁺⁺ **Cp⁺⁺⁺**
4. (Hf⁺⁺⁺) . . .

In diesem System entsprechen die Ionen der letzten Vertikalen gewissermaßen den Edelgasen. Die Ionen der ersten Spalte haben wie die elementaren Alkalimetalle Neigung, ein Elektron abzugeben; sie werden damit 4-wertig. Entsprechend streben die Ionen der vorletzten Vertikalen (wie die Halogene) danach, ein Elektron aufzunehmen und bilden 2-wertige Ionen. Nach der Mitte zu wird die Neigung, Elektronen abzugeben bzw. aufzunehmen, immer geringer. Man könnte noch hypothetische Ionen Ba⁺⁺⁺ und Hf⁺⁺⁺ betrachten, die sich diesem Schema anschließen würden, nur ist hier die Neigung,

¹⁾ III. vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 352.

²⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 345.

³⁾ Es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich dieses Schema vorläufig noch nicht auf die freien Elemente beziehen kann, weil wir von diesen noch zu wenig wissen. Im Gegensatz hierzu können bekanntlich für das periodische System aller Elemente sowohl die Eigenschaften der freien Elemente (L. MEYER) wie die der Verbindungen (MENDELEJEFF) als Grundlage dienen. Man wird daher zweckmäßig bei der Darstellung des periodischen Systems als Gesamtheit die seltenen Erden — wie jetzt schon meist üblich — beim Lanthan nur summarisch anführen und sie in einer Sondertabelle — in der oben angegebenen Weise nach den Eigenschaften der Ionen geordnet — verzeichnen.

Elektronen abzugeben bzw. aufzunehmen, so groß, daß die 3-wertige Stufe unbekannt ist¹⁾).

Während in diesem Schema die Sonderstellung von La^{+++} (Edelgaskonfiguration) und von Cp^{+++} (vollendeter Abschluß der Einbaugruppe) ohne weiteres zu verstehen ist, liegt die Vorzugsstellung von Gd^{+++} nicht so ohne weiteres auf der Hand. Herr Professor E. FUES, Hannover, war so freundlich, mich auf folgendes hinzuweisen²⁾. Die Ionen Ce^{+++} bis Cp^{+++} bilden eine Untergruppe, in der das Niveau mit den Quantenzahlen $n = 4$, $l = 3$ (in moderner Zählung) aufgefüllt wird. Für diese gibt es, da die dritte Quantenzahl m die Werte $+3$ bis -3 durchlaufen kann³⁾, insgesamt sieben elektrostatische „Bahnmöglichkeiten“⁴⁾. Jede dieser möglichen Bahnen kann ferner wegen des „spin“ doppelt besetzt werden. Man kann nun annehmen — wie es kürzlich PEIERLS⁵⁾ für eine andere Stelle des periodischen Systems, die weiter unten besprochen wird, gezeigt hat — daß von Ce^{+++} an zunächst jedes hinzukommende Elektron auf einer neuen Bahn angelagert wird, bis beim Gd^{+++} jede der möglichen 7 Bahnen einfach besetzt ist; beim Gd^{+++} wäre so zum ersten Male völlige elektrostatische Kugelsymmetrie erreicht. Man kann so verstehen, daß beim Gd^{+++} ein gewisser „Schalenabschluß“ erfolgt; diese Elektronenkonfiguration kann aber nicht magnetisch „neutralisiert“ — d. h. also diamagnetisch — sein, weil dies bei einem System mit einer ungeraden Zahl von Elektronen grundsätzlich nicht möglich ist. Es darf also nicht wundernehmen, daß Gd^{+++} stark paramagnetisch ist und bezüglich des Magnetismus eine Sonderstellung nicht einnimmt.

Vom Tb^{+++} bis zum Cp^{+++} würden dann die zweiten Elektronen jeder Bahn angelagert, bis bei dem letzteren sämtliche Elektronenbahnen doppelt besetzt sind und somit völlige, auch magnetische Symmetrie erreicht wird.

¹⁾ Auch wasserfreies EuJ_3 konnte nicht dargestellt werden; man erhält an seiner Stelle stets EuJ_2 (vgl. JANTSCH, ALBER u. GRUBITSCH, Monatsh. f. Chem. 53/54 (1929), 305—311. — Ähnliches gilt nach persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. JANTSCH für YbJ_3).

²⁾ Ich möchte Herrn Prof. FUES auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

³⁾ Näheres vgl. A. SOMMERFELD, Z. angew. Chemie 41 (1928), 1.

⁴⁾ Die Ausdrucksweise „Bahnen“ entspricht zwar nach der Wellenmechanik nicht mehr der Vorstellung, daß jedes Elektron eine ganz bestimmte Bahn bzw. Wellenform hat; trotzdem hat bekanntlich der Begriff der Besetzungszahl einen guten, angebbaren Sinn behalten.

⁵⁾ PEIERLS, Z. Physik 55 (1929), 738.

Die hier beobachtete Erscheinung, daß in einer Untergruppe gerade dann, wenn die Hälfte aller Elektronen angelagert worden ist, eine Art „Schalenabschluß“ erreicht wird, findet sich auch an anderen Stellen des periodischen Systems. So zeigt Fig. 1, in der die Ionisierungsspannungen der Elemente Wasserstoff bis Argon verzeichnet sind¹⁾, folgendes: Maxima der Ionisierungsspannung zeigen sich einmal bei den Edelgasen und ferner beim Abschluß der Schalen mit

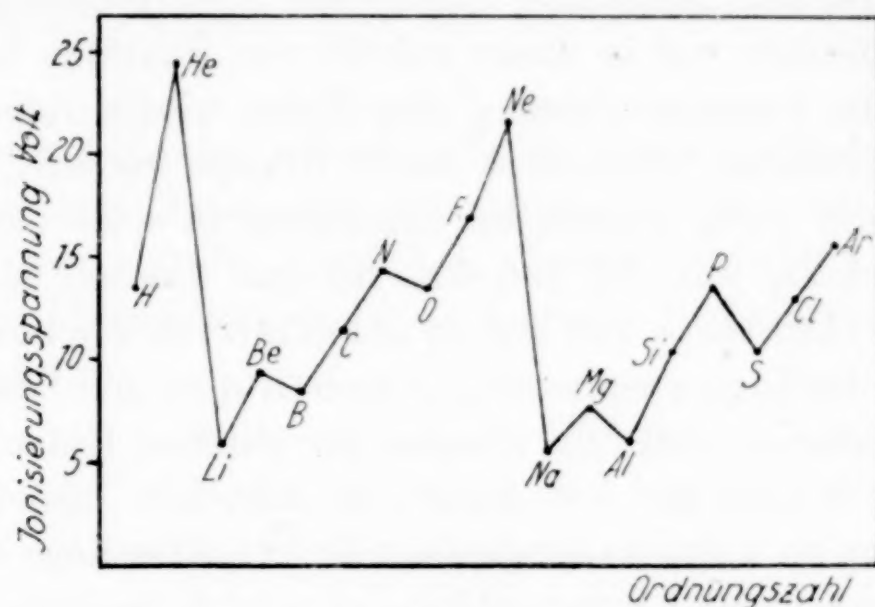


Fig. 1.

$n = 2, l = 0$ bzw. $n = 3, l = 0$ beim Be und Mg. Ferner findet man Maxima aber auch in den Reihen B bis Ne bzw. Al bis Ar — und zwar beim N bzw. P —, obwohl sich hier die Nebenquantenzahl nicht ändert (l ist in beiden Fällen gleich 1). Der Grund liegt, wie PEIERLS²⁾ kürzlich ausgeführt und für die Reihe B bis Ne durch eine Näherungsrechnung bewiesen hat, auch hier darin, daß zunächst die elektrostatischen Bahnmöglichkeiten, die in diesem Falle 3 sind, ausgenutzt werden; beim O bzw. S beginnt dann die Doppelbesetzung. Die Maxima bei N und P entsprechen so vollkommen der besonderen Stabilität von Gd^{+++} .

Historisch sei zu der vorgeschlagenen Einteilung folgendes bemerkt: Der Vorschlag, sämtliche seltenen Erden als eine Gruppe zusammenzufassen, ist zuerst von RETGERS³⁾ ⁴⁾ gemacht worden und

¹⁾ Die Figur nach RODEBUSH, Chem. Rev. 5 (1928), 514; RODEBUSH versucht eine andere Interpretation, die ihn aber selbst nicht befriedigt.

²⁾ PEIERLS, Z. Physik 55 (1929), 738.

³⁾ RETGERS, Z. phys. Chem. 16 (1895), 644.

⁴⁾ Die in neuerer Zeit stark in den Vordergrund getretene Darstellung des periodischen Systems von J. THOMSON (Z. anorg. Chem. 9 (1985), 190) enthält eigentlich diese Zusammenfassung ebenfalls, nur ist hier die Darstellung eine so ganz andere, daß sie zunächst wenig beachtet wurde.

von B. D. STEELE¹⁾, H. BILTZ²⁾ und B. BRAUNER³⁾ eingehend begründet worden. B. BRAUNER — der sich seit 1878 mit der Einordnung der seltenen Erden befaßte und verschiedene Möglichkeiten erörterte — hat in seiner letzten Mitteilung⁴⁾ als erster eine Unterteilung der seltenen Erden gegeben, wobei er neben dem Hydrolysengrad der Salze vor allem auch die höheren Oxyde von Ce und Pr heranzog; seine Systematik ist der hier gegebenen sehr ähnlich, konnte aber bei dem damaligen Stande nur unvollkommen begründet werden. Außerdem war in dieser zuletzt von BRAUNER bevorzugten Systematik die Zusammenfassung aller Erden wieder aufgegeben und diese in 2 Vertikalen über die 3. bis 8. Gruppe verteilt, so daß der größte Teil mit völlig artfremden Elementen in einer Gruppe stand (z. B. Pr und Dy mit Nb und Ta, Nd und Ho mit Mo und W). R. J. MEYER⁵⁾ kritisierte dies und synthetisierte die beiden Prinzipien, das der Zusammenfassung in eine Gruppe und das der Unterteilung; er betonte, daß „die Gruppe der seltenen Erden ein kleines periodisches System für sich bildet, in dem alle Beziehungen des Hauptsystems im kleinen nachgebildet sind“. Allerdings hat sich die von ihm vorgeschlagene Systematik — es wurden drei kleine Perioden gebildet und das Ce ganz herausgenommen — nicht eingeführt. Es sind dann später noch eine Reihe weiterer Vorschläge gemacht worden, die grundsätzlich Neues nicht gebracht haben; erst die Ausbildung der Atomtheorie hat hier wie in vielen anderen Fällen neue Gesichtspunkte vermittelt.

¹⁾ B. D. STEELE, Chem. News 84 (1901), 84.

²⁾ H. BILTZ, Ber. 35 (1902), 562.

³⁾ B. BRAUNER, Z. anorg. Chem. 32 (1902), 1.

⁴⁾ B. BRAUNER, Z. Elektrochem. 14 (1908), 525.

⁵⁾ R. J. MEYER, Die Naturwissenschaften 2 (1914), 781.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1929.

Eine neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin.

(2. Abhandlung, Teil I und II.)

VON PRAFULLA CHANDRA RÂY UND SAILES CHANDRA SEN GUPTA¹⁾.

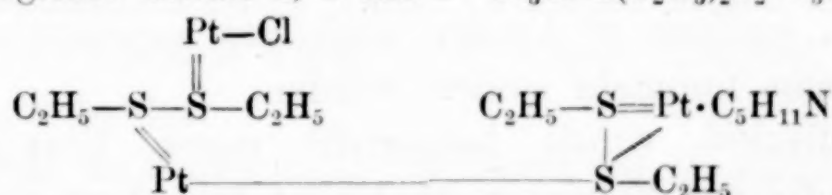
I.

In einer früheren Mitteilung²⁾ ist gezeigt worden, daß durch Einwirkung von Basen wie Ammoniak, Alkyl- und Arylaminen, Piperidin usw. auf $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ (Reaktionsprodukt von Diäthyl-disulfid mit Chloroplatinsäure) die folgende Reihe von Verbindungen gebildet wird:

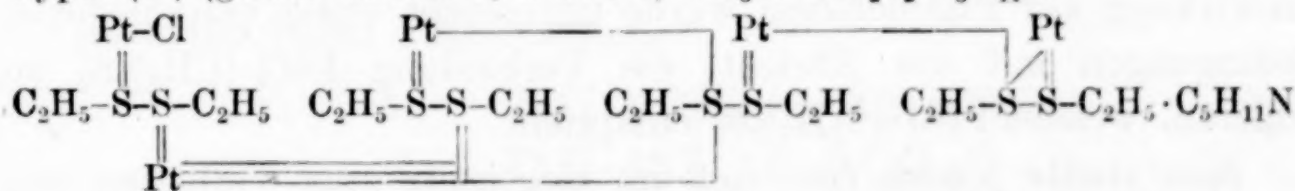
1. $\text{Pt}_3\text{Cl} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$
2. $\text{Pt}_5\text{Cl} \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
3. $\text{Pt}_7\text{Cl} \cdot 5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$
4. $\text{Pt}_9\text{Cl} \cdot 7(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$
- [5. $\text{Pt}_{11}\text{Cl} \cdot 8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot x \text{ Base (fehlendes Glied)}$]
6. $\text{Pt}_{13}\text{Cl} \cdot 10(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, 8\text{H}_2\text{O}.$

Für die beiden Typen von Verbindungen wurden die folgenden graphischen Formeln vorgeschlagen.

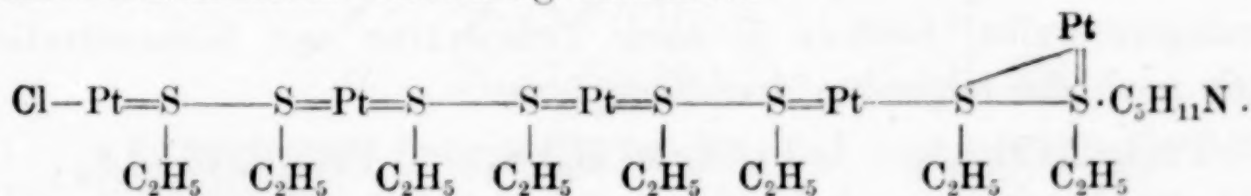
Typus (I) (ungerade Glieder 1, 3 und 5) $\text{Pt}_3\text{Cl} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$



Typus (II) (gerade Glieder 2, 4 und 6) $\text{Pt}_5\text{Cl} \cdot 4\text{Et}_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$



Der letzte kann auch folgendermaßen geschrieben werden, wenn man 2 Platinatome vierwertig annimmt.



¹⁾ Aus dem Englischen Manuskript übersetzt von I. Koppel-Berlin.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 329.

Selbst bei dieser Formel jedoch steht die Wertigkeit der Platinatome nicht im Widerspruch mit dem unten entwickelten Gesetz, das die Verbindung einer vorausbestimmten Zahl von Molekeln des Disulfides mit der von Chlor und Platinatomen fordert.

Wir kamen zu der Regel, daß

Pt_3Cl verbunden sein muß mit 2 Molekeln Disulfid

Pt_5Cl	„	„	„	4	„	„
Pt_7Cl	„	„	„	5	„	„
Pt_9Cl	„	„	„	7	„	„
Pt_{11}Cl	„	„	„	8	„	„
Pt_{13}Cl	„	„	„	10	„	„

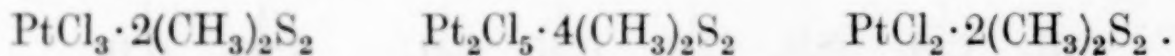
Es zeigt sich, daß die Zahl der Disulfidmolekeln bei den abwechselnden Gliedern der Reihe um drei wächst, weil die Zahl der Platinatome hierbei um vier zunimmt.

Für die Anzahl von Basismolekeln, die in die Komplexe eintreten, gilt keine bestimmte Regel; es scheint aber, daß die Zahl der assoziierten Molekeln um so geringer, je größer die Komplexmolekeln selbst sind. Für die Basismolekeln kann man keine direkte Verbindung mit den Platinatomen annehmen; in der früheren Arbeit wurde vermutet, daß sie mit der ganzen Molekel durch eine Art von Restaffinität vereinigt seien.

Man konnte nun fast voraussagen, daß Dimethyldisulfid, das niedere Homologe von Diäthyldisulfid, auch eine entsprechende Verbindungsreihe liefern würde. Es hat sich nicht nur diese Voraussage bestätigt, sondern es konnte auch das sogenannte „fehlende Glied“ der Reihe nunmehr isoliert werden.

Dimethyldisulfid wurde hergestellt durch Einwirkung von Dinatriumdisulfid auf Natriummethylsulfat (vgl. Versuchsteil); seine Einwirkung auf Platinchlorid wurde untersucht unter verschiedenen Bedingungen mit der Absicht, die Verbindung $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ zu isolieren, welche $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ entspricht.

Man stellte jedoch fest, daß im Gegensatz zum Verhalten von Diäthyldisulfid, welches unter verschiedenen Bedingungen stets dieselbe Verbindung liefert, das Dimethyldisulfid nicht nur das erwartete Analogon ergibt, sondern je nach Temperatur und Konzentration auch noch die folgenden drei Komplexe:



Diese Reaktionsprodukte werden im zweiten Teil näher beschrieben werden.

Der Ausgangsstoff für diese Untersuchung, $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, wurde auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt:

- a) Durch direkte Einwirkung von Chloroplatinsäure auf Dimethyldisulfid in wäßriger Lösung in einem verschlossenem Rohr bei 100° ;
- b) durch Zersetzung der Verbindung $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ (vgl. Teil II).

Das erste Reaktionsprodukt enthielt 1 Mol Kristallwasser, das nur locker gebunden war. Beim längeren Aufbewahren der Verbindung in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure trat Gewichtsverlust ein und die analytischen Resultate stimmten später mit der Formel $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. Die Entwässerung erfolgte bei $115\text{--}120^\circ$ fast vollständig in 14 Stunden.

Der Stoff war praktisch unlöslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in Dimethylsulfid löste er sich etwas mehr, aber dies Lösungsmittel war nicht geeignet, für Molekelgewichtsbestimmungen oder für Leitfähigkeitsmessungen.

Beim Öffnen des Reaktionsrohres fand man einen ziemlich hohen Druck, der auf freies Chlor zurückzuführen war, dessen Gegenwart sich durch ein mit Jodstärke getränktes Filtrierpapier nachweisen ließ. Es mag bemerkt werden, daß freies Chlor auftritt, wenn Platin- oder Goldchlorid mit Alkyl- oder Arylsulfid reagiert, und dies fand auch statt bei der Bildung von $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Wenn Chloroplatinsäure, in welcher man PtCl_4 annehmen kann, durch komplexe zyklische Sulfide zersetzt wird, tritt stets eine Reduktion zu niederen Wertigkeitsstufen ein¹⁾. Diese Tatsachen zeigen deutlich, daß unter diesen Verhältnissen Platin eine größere Affinität zum Schwefel als zum Chlor besitzt.

Durch die Einwirkung von Basen auf die angeführte Verbindung erhielt man die folgende Reihe von Stoffen, die mit der früher aufgestellten Regel übereinstimmen.

1. $\text{Pt}_5\text{Cl} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{NH}_2$
2. $\text{Pt}_5\text{Cl} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$
3. $\text{Pt}_5\text{Cl} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{NH}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Pt}_9\text{Cl} \cdot 7(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
5. $\text{Pt}_9\text{Cl} \cdot 7(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$
6. $\text{Pt}_{11}\text{Cl} \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

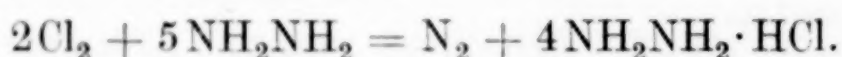
Es ist bereits festgestellt worden, daß die auswählende Affinität von Platin für Schwefel augenscheinlich maßgebend ist für die

¹⁾ RÂY, Journ. chem. Soc. **121** (1922), 1283; und **123** (1923), 133.

Reduktion von PtCl_4 zu PtCl bei der Bildung der Verbindung $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zunächst ist nicht klar, wie durch die Einwirkung der Basen eine so starke Reduktion zu dem Produkt $\text{Pt}_{11}\text{Cl} \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ hervorgerufen werden kann. Zu bemerken ist auch, daß verschiedene Basen einen verschiedenen Reduktionsgrad hervorriefen, als wenn sie jeweils eine spezifische Reduktionsfähigkeit besäßen.

Die Muttersubstanz $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die Platin und Chlor im Verhältnis 1:1 enthält, scheint in der Verbindung $\text{Pt}_{11}\text{Cl} \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ so weit reduziert, daß das Verhältnis 11:1 ist. Hierbei müssen 10 Atome Chlor freigemacht sein, und es war natürlich zu erwarten, daß in dem einfachsten Falle, also bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat, das kein organisches Radikal enthält, die freigemachten Chloratome auf einen Teil der Base einwirken würden und nicht nur ihr Chlorid, sondern auch Stickstoff liefern würden. Dies konnte wirklich gezeigt werden. Das bestimmende Prinzip bei der Reduktion ist, daß das freigemachte Chlor auf einen Teil der Basis einwirkt, wobei ihr Chlorid gebildet wird, und in gewissen Fällen auch freier Stickstoff entsteht. Dies konnte auch gezeigt werden.

Die feingepulverte Muttersubstanz wurde in ganz wenig Wasser suspendiert und in ein Nitrometer gesaugt, das mit Quecksilber gefüllt und in diesem umgekehrt wurde. Dann fügte man etwas Hydrazin hinzu, wobei Aufbrausen eintrat, und es sammelte sich eine Menge Gas an, die sich als Stickstoff erwies. Augenscheinlich fand die folgende Reaktion statt.



Beim Piperidin war Wasser für die Entstehung des Basenchlorides erforderlich. In der Tat wurde das Chlorid der Base stets im Filtrat gefunden, wenn man die Verbindung mit Wasser wusch. Bei der Reaktion mit Phenylhydrazin ist sie in größerer Menge isoliert worden (vgl. S. 43).

Die Verbindung $\text{Pt}_{11}\text{Cl} \cdot 8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot x$ Basis wurde in der vorhergehenden Mitteilung als das „fehlende Glied“ dieser Reihe betrachtet; sein Analogon ist jetzt isoliert worden, wodurch die Gültigkeit der Verallgemeinerung bewiesen und der strenge Beweis gebracht wird, daß ein Gesetz die Bildung der Verbindungen beider Reihen beherrscht.

Ein überzeugender Beweis für die Gültigkeit des Gesetzes findet

sich bei der Untersuchung der Verbindung $\text{Pt}_{11}\text{Cl} \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

Hier ist ein Atom Wasserstoff ersetzt durch das Radikal C_6H_5 (Phenyl), und da 4 Molekeln Phenylhydrazin in die Verbindung eintreten, so sind offenbar 24 Atome Kohlenstoff vorhanden. Die Gesamtmenge des Kohlenstoffs in der Verbindung wurde daher mit großer Sorgfalt bestimmt, und es wird später (S. 43) gezeigt werden, daß der berechnete Prozentgehalt an Kohlenstoff genau mit dem von der Theorie geforderten übereinstimmt. In der Tat bildet die Entstehung dieser Verbindung ein experimentum crucis, das eine Lücke in der anderen Reihe ausfüllt.

Die wesentlichen Punkte der Verallgemeinerung sind:

a) Die Muttersubstanz, von der sich die Glieder der Reihen ableiten, muß den Typus $\text{PtCl} \cdot \text{R}_2\text{S}_2$ besitzen, wo R ein Alkylradikal ist.

b) Die Zahl der Platinatome in den Derivaten muß ungerade sein.

c) Nur ein Atom Chlor kann in direkter Verbindung mit dem Platinatom stehen.

d) Alle Platinatome der ungeraden Glieder der Reihen müssen als dreiwertig betrachtet werden.

e) Nur ein Platinatom der geraden Glieder der Reihen (also Nr. 2, 4 und 6) ist als fünfwertig, die übrigen sind als dreiwertig zu betrachten, oder nur zwei Atome als vierwertig und die übrigen als dreiwertig.

Experimentelle und analytische Schwierigkeiten.

Bei der Herstellung der Verbindung $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erwies es sich als notwendig, einen geringen Überschuß von Platinchlorid gegenüber dem Disulfid zu verwenden, weil sonst starke Verunreinigung durch Nebenprodukte eintrat. Bezüglich der Menge der für die Herstellung der Derivate aufzuwendenden Base erwies es sich als ausreichend, so viel zu nehmen, daß die Ausgangsverbindung bedeckt wurde. Sie war in allen verwendeten Basen löslich, aber ihre Löslichkeit änderte sich mit der Natur der Basen (vgl. experimentellen Teil). Beim Allylamin und dem Phenylhydrazin erwies sich heftiges Schütteln als erforderlich. Es ist ratsam, die Reaktionsteilnehmer wenigstens einen Tag zusammen zu lassen, denn wenn der Vorgang vorher unterbrochen wird, so besteht die Gefahr, daß die Verbindung von den nicht angegriffenen Ausgangsstoffen verunreinigt wird.

Große Sorgfalt war bei der Analyse dieser Verbindungen aufzuwenden. Platin wurde bestimmt durch unmittelbare Erhitzung in einem Platintiegel. Die Erhitzung mußte sehr sorgfältig stattfinden, zunächst mit sehr kleiner Flamme, da sonst sich die Verbindung plötzlich zersetzte, wobei ein Verlust entstand. Es ist bekannt, daß Platinschwamm Kohle zurückhält, deswegen wurde die Glühung vervollständigt durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen.

Bei der Bestimmung des Chlors erwies sich das Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat nicht als zufriedenstellend, da stets und bei allen Verbindungen eine Verpuffung eintrat, wenn das Gemisch zu schmelzen begann, wobei Chlor verlorenging. Das Verfahren von LIEBIG in der nachstehenden Abänderung erwies sich als zweckmäßiger.

Ein Hartglasrohr (zweckmäßig Jena- oder Pyrexglas) von etwa 0,9 m Länge und etwa 6 mm innerem Durchmesser wurde an einem Ende zugeschmolzen und dann zunächst auf eine Länge von etwa 50 mm mit reinem Kalkpulver und hierauf mit dem Gemisch von Kalkpulver und Analysensubstanz unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln beschickt, so daß das Gemisch etwa 30 cm Länge einnahm. Hierauf wurde auf dieselbe Länge wieder Kalkpulver eingefüllt, welches zum Trocknen und zum Auffangen von etwa entweichendem Chlor diente. Das Rohr wurde dann in einem Verbrennungsofen erhitzt, wobei man die Brenner allmählich vom offenen Ende des Rohres beginnend entzündete. Man nahm das Rohr heraus während es noch warm war, denn beim Abkühlen verwandelte sich der Inhalt in eine harte Masse, die nur schwierig herauszubringen war. In diesem Falle blieb nur übrig, den Rohrinhalt mit konzentrierter Salpetersäure in Lösung zu bringen und dies erforderte nicht nur viel Zeit (mehr als 4—5 Stunden), sondern auch eine große Menge Säure, wodurch ein Verlust an Chlor entstehen konnte. Wenn man aber das warme Rohr über einem großen Becherglas umkehrte und sanft klopfte, konnte man den Inhalt in wenigen Minuten herausbringen und erhielt dann bei Behandlung mit Salpetersäure eine klare Lösung, wobei keinerlei Verluste von Chlor zu bemerken waren. Die Lösung wurde dann filtriert und in der üblichen Weise mit Silbernitrat behandelt.

Für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff ergab die gewöhnliche Verbrennung der Substanz in einem Platinschiffchen zu niedrige Resultate. Die Ursache hierfür ist, daß die Verbrennung

auch nicht nach längerem Erhitzen beendet war, da das Platin Kohle zurückhielt. Demnach war es erforderlich, die Substanz mit einer ziemlichen Menge Kupferoxyd zu mischen, wie bei der Bestimmung des Stickstoffs üblich ist, und aus diesem Grunde mußte die Wasserstoffbestimmung geopfert werden, da in unserem feuchten Klima beträchtliche Wassermengen während der Verbrennung durch das Kupferoxyd aufgenommen werden.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs mußte der Kohlendioxydstrom so geregelt werden, daß nicht mehr als 2 Blasen gleichzeitig in die Flüssigkeitssäule im Azotometer sich befanden. Diese Maßnahme war besonders erforderlich bei der Piperidinverbindung, wo man in 2 Fällen fand, daß der aufgefangene Stickstoff mit einer beträchtlichen Menge eines verbrennlichen Gases gemischt war, welches wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff war, so daß die analytischen Resultate viel zu hoch wurden. Um gute Ergebnisse zu erzielen, war es wesentlich, daß die Zersetzung der Substanz sehr langsam erfolgte.

Wegen des hohen Preises von Platin konnten bei der analytischen Untersuchung nur kleine Mengen der Verbindung benutzt werden. Hierdurch wurde die Analyse sehr schwierig, besonders bei der Bestimmung des Chlors, da dessen Menge in den Verbindungen nur sehr gering ist.

Auf Schwefel wurde nur qualitativ geprüft, da man stets fand, daß der Prozentgehalt ziemlich hoch gefunden wurde, wenn man ihn in der üblichen Weise bestimmte; bisweilen fand man auch zu niedrige Werte. Die niedrigen Werte sind auf die Bildung von Sulfonen zurückzuführen und die hohen Werte auf die Verwendung von Kaliumnitrat in großem Überschuß¹⁾. Da überdies der Gesamtkohlenstoffgehalt bei der Bestimmung der Formel ausschlaggebend war, so war es nicht erforderlich, nach anderen Methoden für die Bestimmung des Schwefels zu suchen.

Versuche.

Dimethyldisulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$.

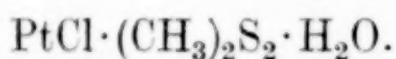
2 Liter Methylalkohol wurden in der gewöhnlichen Weise in Natriummethylsulfat verwandelt.

¹⁾ Vgl. Journ. chem. Soc. 121 (1922), 326; Journ. Ind. chem. Soc. 2 (1925), 185.

6000 g Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und 800 g Schwefel wurden bis zum vollständigen Schmelzen und bis zur vollständigen Auflösung des Schwefels zu einer klaren orangefarbenen Lösung erhitzt. Die Lösung goß man in eine flache Schale und ließ abkühlen. Das Produkt wurde in kleine Stücke geteilt und dem Natriummethylsulfat, das in Eiswasser gekühlt wurde, zugesetzt, da die Reaktion exotherm ist.

Wenn die Reaktion nachließ, erhitze man unter Rückfluß 5—6 Stunden im Wasserbade. Die ölige Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert, wobei man den bei 112° übergehenden Anteil sammelte. Die Ausbeute betrug etwa 450 g.

Es ergab sich auch eine gute Ausbeute am Dimethyltrisulfid (Sdp. 170°). Soweit bekannt, ist die Herstellung des Trisulfids auf diesem Wege noch nicht versucht worden. Es wurde bereitet von KLASON durch Einwirkung von Methylmerkaptan auf Sulfurylchlorid¹⁾.



Eine mäßig starke Lösung von Platinchlorid in Wasser (15 g in 100 cm^3) wurde in ein Hartglasrohr gebracht und mit 3 cm^3 Dimethyldisulfid versetzt, worauf man das Rohr zuschmolz. Wo sich die beiden Schichten berührten, fand Reaktion statt und es schied sich eine feste, gelbe Verbindung aus. Dann wurde das Rohr etwa 6 Stunden in Dampf erhitzt, worauf die Reaktion beendet war. Es ist ratsam, während der Reaktion das Rohr gelegentlich herauszunehmen und zu schütteln, damit sich auf seinem Boden keine Brocken bilden.

Die entstandene Verbindung nahm man heraus, wusch sie wiederholt mit Wasser, um das nicht in Reaktion getretene Platinchlorid zu entfernen und kochte sie dann einige Stunden unter Rückfluß mit Alkohol. Bei dieser Behandlung wurden ein Überschuß des Disulfids und andere Verunreinigungen entfernt. Man wiederholte die Behandlung mit Alkohol, bis dieser praktisch farblos war. Dann erhitze man mit Chloroform unter Rückfluß, bis das Filtrat farblos war. Bei einigen Präparaten fand man, daß die erste Behandlung mit Alkohol alle Verunreinigungen entfernte und daß keine Färbung des Chloroforms eintrat, wenn man mit diesem auszog. Man wusch dann mit absolutem Alkohol und Äther und

¹⁾ Ber. chem. Ges. 20 (1887), 3413.

trocknete zuerst an der Luft und dann im Exsiccator mit Calciumchlorid.

Die Verbindung war tiefgelb, wenn sie Wasser enthielt, während sie beim Entwässern orangefarbig wurde. Sie war unlöslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in Dimethyldisulfid; ein eigentlicher Schmelzpunkt ist nicht vorhanden, sie beginnt bei etwa 350° zu verkohlen.

Analyse.

Wasserhaltige Verbindung.

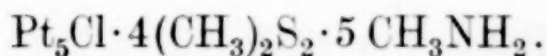
Gef.: Pt 56,40%; Cl 10,60%; C 7,50%; H 2,02%.

Ber.: „ 56,80%; „ 10,30%; „ 7,03%; „ 2,30%.

Wasserfreie Verbindung.

Gef.: Pt 57,23% 57,85% 58,90%.

Ber.: „ 60,09%.



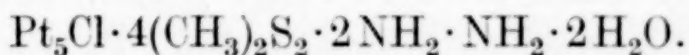
Die Ausgangsverbindung $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde unter Kühlung mit Eiswasser mit wasserfreiem Methylamin (Lösung von 33% in Methylalkohol) behandelt, wobei starke Wärmeentwicklung eintrat. Wenn die Reaktion nachließ, wurde das Gemisch wiederholt geschüttelt, wobei der größere Teil in Lösung ging. Nach etwa 15 Minuten begannen sich feine, hellgelbe Körner auszuscheiden. Man ließ das Gemisch unter gelegentlichem Schütteln 2 Tage stehen.

Das Produkt wurde mit warmem Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Die gelbe Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und hatte keinen Schmelzpunkt.

Analyse.

Gef.: Pt 62,60%; Cl 1,80%; C 10,20%; N 4,60%.

Ber.: „ 62,60%; „ 2,30%; „ 10,120%; „ 4,540%.

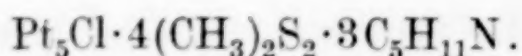


Die Ausgangsverbindung wurde in einer Flasche mit Stopfen mit Hydrazinhydrat geschüttelt, wobei sie unter Gasentwicklung aufschäumte. Nach einigen Minuten begann sie anzuschwellen. Nach Aufhören der Reaktion schüttelte man heftig und ließ einige Tage stehen. Dann wusch man mit Wasser zur Entfernung des Hydrazinchlorids und hierauf mit Alkohol und Äther.

Die erhaltene Verbindung war schwach gelb, sie löste sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und hatte keinen Schmelzpunkt.

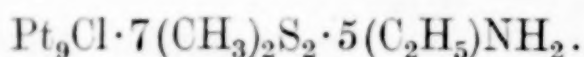
Gef.: Pt 65,30%; N 3,90%; Cl 1,40%; C 6,90%; H 2,25%.

Ber.: „ 65,60%; „ 3,760%; „ 2,350%; „ 6,460%; „ 2,420%.



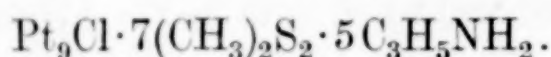
Die Ausgangsverbindung wurde mit Piperidin geschüttelt, wobei nach einigen Minuten eine geringe Wärmeentwicklung stattfand und der größere Teil der Verbindung in Lösung ging. Im Laufe einer halben Stunde begann sich eine hellgelbe Verbindung auszuscheiden. Man ließ das Gemisch 3 Tage unter gelegentlichem Schütteln stehen, filtrierte und wusch zuerst mit warmem Wasser, dann mit warmem Alkohol (bis das Filtrat farblos war) und schließlich mit Äther. Die Verbindung war schwach gelb und hatte keinen Schmelzpunkt.

Gef.: Pt 59,82%; Cl 2,9%; C 15,9%; N 2,52%.
Ber.: „ 59,4%; „ 2,2%; „ 16,8%; „ 2,6%.



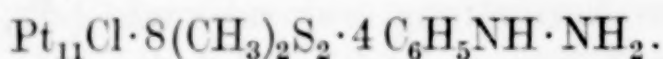
Bei der Behandlung von $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit wasserfreiem Äthylamin trat große Wärmeentwicklung ein, so daß in Eis gekühlt werden mußte; es entstand eine tieforangefarbige Lösung. Am folgenden Tage war eine gute Ausbeute eines gelben Niederschlages gebildet. Dieser wurde sorgfältig mit warmem Wasser chloridfrei gewaschen und dann mit Alkohol und Äther. Die Verbindung war unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln und hatte keinen Schmelzpunkt.

Gef.: Pt 65,18%; Cl 1,22%; C 10,1%; N 2,7%.
Ber.: „ 65,6%; „ 1,3%; „ 10,7%; „ 2,6%.



Beim Schütteln des Ausgangsmaterials mit Allylamin ging fast der ganze Stoff unter schwacher Entwicklung von Wärme in eine rote Lösung über. Nach etwa 1 Stunde begann sich ein feiner, hellgelber, körniger Niederschlag auszuscheiden. Es wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen, das das Chlorid der Base entfernte, sodann wusch man ihn mit Alkohol und Äther. Die Verbindung war ein schwach gelbes, sehr feines Pulver, ganz verschieden von der Ausgangssubstanz, die körnig, wenn nicht bestimmt kristallisiert war.

Gef.: Pt 63,3%; Cl 1,06%; C 12,2%; N 2,6%.
Ber.: „ 64,2%; „ 1,20%; „ 12,7%; „ 2,7%.



Als man die Ausgangssubstanz mit Phenylhydrazin schüttelte, ging der größere Teil davon unter schwacher Wärmeentwicklung in

Lösung. Nach etwa 15 Minuten verdickte sich die obenstehende Flüssigkeit erheblich und nahm eine tieforange Färbung an. Nach weiteren wenigen Minuten ging sie in eine zähe Masse über und erstarrte, was jedoch bei heftigem Schütteln unterdrückt wurde. Man ließ das Gemisch 2 Tage unter gelegentlichem Schütteln stehen. Dann wusch man mit Äther zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins, hierauf mit Wasser zur Entfernung des Basenchlorids und schließlich mit warmem Alkohol, bis das Filtrat farblos war, und mit Äther. Die erhaltene Verbindung war gelb und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Gef.: Pt 63,9%; Cl 0,75%; C 14,5%; N 3,3%.
Ber.: „ 63,76%; „ 1,04%; „ 14,27%; „ 3,32%.

Das Chlorid der Base wurde in reinem Zustand isoliert und als Phenylhydraziniumchlorid identifiziert.

II.

Komplexverbindungen aus der Kondensation von Chloroplatinsäure mit Dimethyldisulfid.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde bereits angegeben, daß bei der Einwirkung von Chloroplatinsäure auf Dimethyldisulfid unter wechselnden Verhältnissen außer $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ noch die folgenden auftreten:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. | 2. $\text{Pt}_2\text{Cl}_5 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. |
| 3. $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. | 4. $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. |

Die Ursache für den verschiedenen Ablauf der Reaktionen scheint besonders die Temperatur zu sein, wenngleich auch die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in gewissem Grade mitbestimmend sind. Dies steht durchaus in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von RÂY¹⁾ bei seiner Untersuchung von Chloroplatinsäure auf Dithioäthylenglykol, wo bei verschiedenen Temperaturen fünf verschiedene Verbindungen isoliert werden konnten, nämlich $\text{Pt}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SH})_x$, wo $x = 3, 4, 5, 6$ und 8 sein kann.

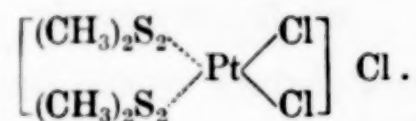
Um die Konstitution der ersten 3 Verbindungen aufzuklären, wurden sie der Einwirkung von Basen unterworfen. Die erhaltenen Produkte entsprachen dem WERNER'schen Typus, wodurch nahegelegt wird, daß auch die Ausgangsverbindungen demselben Typus angehören. Die vierte Verbindung leitet sich von der ersten ab und für ihre Entstehung ist auch die Temperatur von großem Einfluß.

¹⁾ RÂY, Journ. chem. Soc. 123 (1923), 135.

Konstitution von $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$.

Das Molekulargewicht der Verbindung, bestimmt nach der kryoskopischen Methode in Naphthalin entsprach der einfachen angegebenen Formel. Wäre es eine Molekularverbindung vom Typus $(\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2)(\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2)^1$, oder vom Typus $(\text{PtCl}_6)(\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{S}_2)_4$, wie TSCHUGAEFF²⁾ vorgeschlagen hat, so würde ein anderes Ergebnis erhalten worden sein. Überdies könnte sie nicht durch fraktionierte Kristallisation aus Lösungsmitteln in ihre Komponenten gespalten werden und bei Einwirkung von Basen könnte keine Verbindung des Typus $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{B}$ entstehen, wo B die Base ist. Diese Tatsachen sind entscheidend dafür, daß es sich um eine einfache Verbindung der angegebenen Formel handelt.

Die Verbindung kann nach der WERNER'schen Vorstellung in der folgenden Weise dargestellt werden, wenn man annimmt, daß das Platin dreiwertig ist, daß die Koordinationszahl des Metalles 4 beträgt und daß ein Atom Chlor außerhalb des Kerns sitzt.



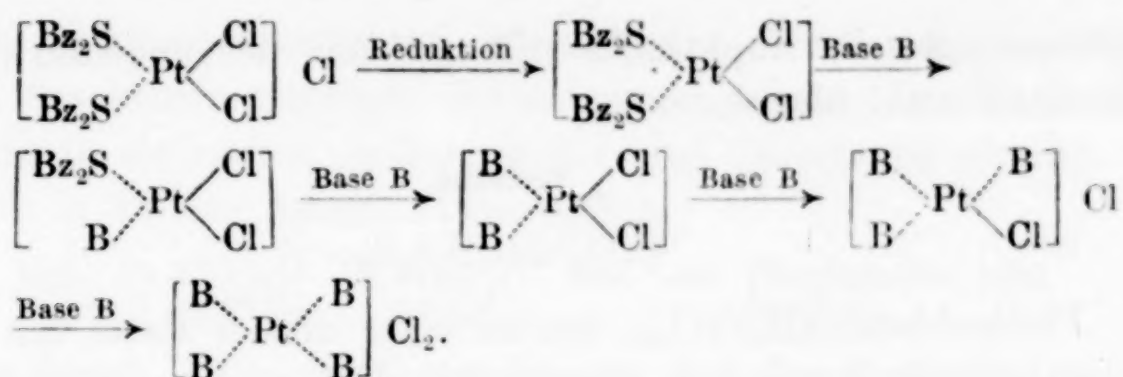
Demnach muß sich 1 Chloratom anders verhalten als die beiden übrigen im Kern; es sollte ionisierbar und reaktionsfähiger sein, wegen seiner weniger festen Bindung. Hierfür gibt es nun keinen unmittelbaren Beweis, da kein geeignetes ionisierendes Lösungsmittel gefunden werden konnte, und da Leitvermögen oder Molekulargewicht nicht in demselben Lösungsmittel bestimmt werden konnten.

Die vorgeschlagene Formel wird gestützt durch eine sehr ähnliche Verbindung, $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$, die von RÂY, BOSE-RÂY und RÂY-CHOUDHURY³⁾ untersucht worden war. Diese hatten gezeigt, daß das dreiwertige Platin zuerst zur zweiwertigen Stufe reduziert wird, daß dann der Ersatz der beiden Sulfidradikale in Stufen stattfindet und daß Zwischenverbindungen erhältlich wären, wenn man die Verbindung mit einer schwachen Base behandelt. Sie schlugen die folgende Formulierung vor. (Bz = Benzyl.)

¹⁾ Vgl. $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. RÂY, BOSE-RÂY, Journ. Ind. chem. Soc. **2** (1925), 178; RÂY, GUHA, BOSE-RÂY, ebenda **3** (1926), 155.

²⁾ TSCHUGAEFF, Z. anorg. Chem. **82** (1913), 420.

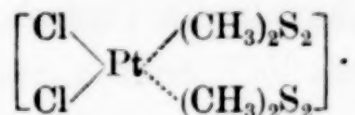
³⁾ RÂY, BOSE-RÂY u. RÂY-CHOUDHURY, Journ. Ind. chem. Soc. **5** (1928), 139.



Im vorliegenden Fall lieferte die Einwirkung von Pyridin und Äthylamin auf die Verbindung ein sehr reines Endprodukt, aber durch die Wirkung von Ammoniak konnte keine reine Verbindung isoliert werden, und es entstehen wahrscheinlich Gemische der Zwischenverbindung.

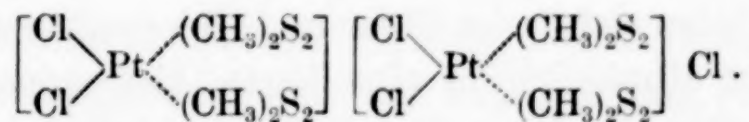
Konstitution von $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$.

Diese Verbindung kann durch die folgende Formel nach WERNER dargestellt werden; Platinverbindungen dieser Art sind nicht selten. Die Verbindung wurde isoliert durch die Einwirkung von Aceton auf $\text{Pt}_2\text{Cl}_5 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$; da ihre Menge nicht ausreichte, so konnte die Einwirkung von Basen nicht untersucht werden.



Konstitution von $\text{Pt}_2\text{Cl}_5 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$.

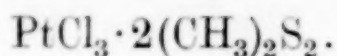
Aus der Analogie mit der Verbindung $\text{Pt}_2\text{Cl}_5 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$ und aus der Tatsache, daß die Verbindung in $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ übergeht, wenn ihre Lösung im kalten Aceton langsam konzentriert wird, ist zu schließen, daß es sich um einen Stoff der folgenden Konstitution handelt:



Die zweite Komponente $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ konnte aus der Lösung der Verbindung nicht in reinem Zustande isoliert werden. Die angegebene Konstitution wird weiter dadurch gestützt, daß übereinstimmende Verbindungen erhalten wurden durch Einwirkung von Pyridin und Äthylamin auf sie, ebenso wie bei der Verbindung $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. Durch die Einwirkung der genannten Basen sollten beide Komponenten der Verbindung Stoffe liefern, die mit den aus $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ erhaltenen übereinstimmen. Molekulargewichts-

bestimmungen in Naphthalin stimmen mit der angeführten Konstitutionsformel überein.

Versuche.

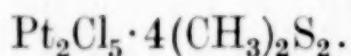


Platinchlorid (H_2PtCl_6), das zu einer dicken Paste mit Wasser angerührt war, wurde mit Dimethyldisulfid in einem verschlossenen Gefäß geschüttelt. Es fand sich starke Wärmeentwicklung und Abgabe von Chlor und Chlorwasserstoff statt. Im Verlaufe von 10 Minuten ging die ganze Masse in eine dicke Gallerte über. Sodann wurde etwas mehr Disulfid zugesetzt, so daß nicht die Bildung eines festen Stoffes stattfinden konnte, weil dann die Reaktion nicht gleichmäßig verlief. Nach heftigem Schütteln stellte man das Gemisch 2 Tage beiseite und erhielt eine gallertähnliche Masse, die man unter Saugen filtrierte und durch Waschen mit Wasser und Alkohol von unverändertem Platinchlorid und Disulfid befreite. Schließlich wusch man mit absolutem Alkohol und Äther.

Das Produkt war ein tieforangefarbiger Stoff, der sich in geschmolzenem Naphthalin löste. Er ging auch mit siedendem Aceton in Lösung, wobei aber Zersetzung eintrat. Ein richtiger Schmelzpunkt ist nicht vorhanden.

Gef.: Pt 39,94%; Cl 21,13%; C 9,05%; H 2,36%; S nachweisbar.
Ber.: „ 39,83%; „ 21,73%; „ 9,8%; „ 2,45%.

Gef.: Mol.-Gew. (Naphthalin) 465.
Ber.: Mol.-Gew. 489.

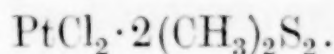


Dimethyldisulfid wurde in einer konischen Flasche mit einem Überschuß von fester Chloroplatinsäure geschüttelt. Unter Wärmeentwicklung bildeten sich freies Chlor und Chlorwasserstoff wie früher. Das Ganze ging allmählich in eine harte, tieforange Kristallmasse über, die man über Nacht stehen ließ. Am folgenden Tage wurde die Masse gepulvert und dann wiederholt mit Wasser gewaschen, um den Überschuß des Platinchlorids zu entfernen. Man kochte sie dann unter Rückfluß mit Alkohol aus, bis das Filtrat praktisch farblos war. Sodann löst man sie in reinem geschmolzenem Naphthalin, wobei eine tiefrote Lösung entstand und filtrierte durch einen Heißwassertrichter, um unlösliche Verunreinigungen zu entfernen. Dann ließ man die Lösung sich verfestigen und extrahierte mit Ligroin (Sdp. 60—70°) zur Entfernung von Naphthalin. Der Rückstand

war ein tieforange gefärbtes Kristallpulver von unregelmäßigen Platten, das keinen richtigen Schmelzpunkt zeigte. Der Stoff löste sich stark in siedendem Aceton, wobei aber Zersetzung eintrat. Er war auch in kaltem Aceton etwas löslich.

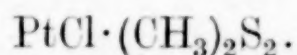
Gef.: Pt 43,40%; Cl 17,52%; Mol.-Gew. (Naphthalin) 1060.
Ber.: „ 41,33%; „ 18,81%; „ 943,5.

Aus diesen Daten wurde geschlossen, daß der Stoff eine geringe Verunreinigung, und zwar wahrscheinlich $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ enthielt, welches wegen seiner Löslichkeit in Naphthalin nicht beseitigt werden konnte.



Als eine Lösung von $\text{Pt}_2\text{Cl}_5 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ in kaltem Aceton langsam konzentriert wurde, erhielt man tieforangefarbige Platten, die an der Luft getrocknet und analysiert wurden. Der erste Anschuß war rein, die folgenden aber waren unrein.

Gef.: Pt 42,84%; Cl 15,58%; S nachweisbar.
Ber.: „ 42,95%; „ 15,63%.



Man löste die Verbindung $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ in siedendem Aceton und destillierte dann einen großen Teil des Lösungsmittels ab. Als man die so konzentrierte Lösung mit Wasser behandelte, blieb sie klar. Bei starker Verdünnung mit Wasser aber fiel ein Niederschlag aus, der beim Erwärmen sich in gelbe Körner verwandelte. Diese wurden gesammelt und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt.

Die Verbindung war dann nicht mehr in Aceton löslich. Sie wurde nach den chemischen Eigenschaften mit dem im ersten Teil beschriebenen $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identifiziert.

Das abdestillierte Aceton enthielt freien Chlorwasserstoff; er brauste mit Natriumbicarbonat auf und gab mit Silbernitrat einen Niederschlag.

Dieselbe Verbindung wurde auch gewonnen, als man $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ mehrere Tage (7 Stunden täglich) mit Wasser kochte oder wenn man sie mit einer verdünnten Lösung von Alkalihydroxyd bis zur vollständigen Zersetzung behandelte. Das Wasser enthielt freie Salzsäure und Alkalichloride.

1. $\text{PtCl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}_2$.

Gef.: Pt 58,80%; Cl 10,51%; C 6,93%; H 1,33%.
Ber.: „ 60,09%; „ 10,90%; „ 7,70%; „ 1,80%.

2. PtCl_3 , $2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 10 Tage mit Wasser gekocht.

Ber.: Pt 60,09%; Cl 10,90%.

Gef.: „ 60,28%; „ 8,73%.

3. Nach Behandlung mit verdünnter NaOH.

Gef.: Pt 60,20%; Cl 8,80%.

Ber.: „ 60,90%; „ 10,90%.

Einwirkung von Basen auf $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$.

a) Pyridin.

Etwa 1 g des Stoffes wurde behandelt mit 10 g Pyridin, wobei man eine hellgelbe Lösung erhielt. Als man die Lösung auf dem Wasserbad etwa 4 Stunden erhitzte und über Nacht stehen ließ, erhielt man eine gute Ausbeute von weißen prismatischen Kristallen. Diese filtrierte man ab und wusch mit Pyridin, bis die Kristalle von dem gelben färbenden Stoff frei waren; dann wusch man mit Äther.

Die Verbindung erwies sich als identisch mit der bekannten Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^1$.

b) Äthylamin.

Bei der Behandlung von 1 g $\text{PtCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ mit Äthylamin erhielt man unter Wärmeentwicklung eine tiefrote Lösung. Nach etwa 15 Minuten wurde die Färbung blasser und es schieden sich blaßgelbe Kristalle aus, wobei die Mutterlauge fast farblos wurde. Man filtrierte die Kristalle ab, und wusch mit Äthylamin, um das Chlorid dieser Base zu entfernen und hierauf mit Sprit, um die letzten Spuren des Chlorids zu beseitigen. Schließlich wusch man mit absolutem Alkohol und Äther und trocknete im Exsiccator über Schwefelsäure im luftleeren Raum.

Die Kristalle waren fast weiß, sehr löslich in Wasser und schmolzen bei 180° . In bezug auf Ionisation war ihr Verhalten ebenso wie das der Verbindung, welche bei der Einwirkung von Pyridin auf die Muttersubstanz entstand.

Gef.: Pt 36,21%; Cl 11,30%; N 10,62%.

Ber. für $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$: Pt 38,38%; Cl 13,05%; N 10,44%.

(Chlor wurde bestimmt durch Silbernitrat in wäßriger Lösung unter schwachem Erwärmen, aber ohne Zusatz von Salpetersäure.)

¹⁾ RÂY, BOSE-RÂY, ADHIKARI, Journ. Ind. chem. Soc. 4 (1927), 467; RÂY, BOSE-RÂY, RÂY-CHONDHURY, ebenda 5 (1928), 139.

Calcutta (Indien), University College of Science and Technology.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1929.

Über die molekulare Urgestalt des Wassertropfens und ihre Beziehungen zur Werner'schen Koordinationslehre im allgemeinen sowie zur Kristallwasserstruktur im besonderen.

VON RICHARD REINICKE.

Mit 4 Figuren im Text.

Wie es jetzt einerseits als absolut sicher feststeht, daß die 3 Atome im Molekül des Kohlendioxyds geradlinig aufgereiht sind¹⁾, zweifelt andererseits niemand mehr daran, daß das ebenfalls aus drei Atomen zusammengesetzte Wassermolekül die Gestalt eines gleichschenkligen Dreiecks (oder besser eines V) aufweist, an dessen Spitze O der Sauerstoff sich befindet, während die beiden Wasserstoffe in den Endpunkten der Basis HH stehen (Fig. 1). Nur über die Dimensionen dieses Dreiecks gehen bisher die Meinungen noch sehr auseinander. Während die einen dem ungefähren Tetraederwinkel 110° an der Spitze den Vorzug geben²⁾, treten andere³⁾ für den Wert 64° ein.



Fig. 1.

Völlig aus dem bisherigen Rahmen heraus fällt der Valenzwinkel 97° , den der Verfasser dieser Zeilen aus der Gitterkonstante des Diamanten für sein Wassermolekül berechnet hat⁴⁾. Überraschend schnell hat jedoch diese Voraussage eine exakte experimentelle Bestätigung aus dem Absorptionsspektrum des Wasserdampfes durch R. MECKE⁵⁾ erfahren, der mit seinen wesentlich verbesserten Hilfs-

¹⁾ Literatur vgl. Z. Elektrochem. **35** [Heft 12] (1929), 883.

²⁾ J. PICCARD, Helv. chim. Acta **7** (1924), 800; K. L. WOLF, Z. phys. Chem. [B] **3** (1929), 128.

³⁾ W. HEISENBERG, Z. Elektrochem. **26** (1924), 196; F. HUND, Z. Physik **31** (1924), 81, **32** (1925), 1; P. DEBYE, Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 85.

⁴⁾ R. REINICKE, Z. Elektrochem. **35** (1929), 881.

⁵⁾ R. MECKE, Phys. Ztschr. **30** (1929), 907.

mitteln zu einem Winkel von 96° kommt. Die Übereinstimmung erstreckt sich auch auf die Atomabstände:

REINICKE (theor.)	MECKE (experimentell)
OH: $0,84 \cdot 10^{-8}$ cm	$0,86 \cdot 10^{-8}$ cm
HH: $1,26 \cdot 10^{-8}$ „	$1,28 \cdot 10^{-8}$ „

Das flüssige Wasser ist eine Aggregation von der allgemeinen Formel $(\text{H}_2\text{O})_x$ ¹⁾. Das Eis endlich kristallisiert hexagonal, und nicht zum wenigsten hat man wohl gerade im Hinblick auf die engen Beziehungen

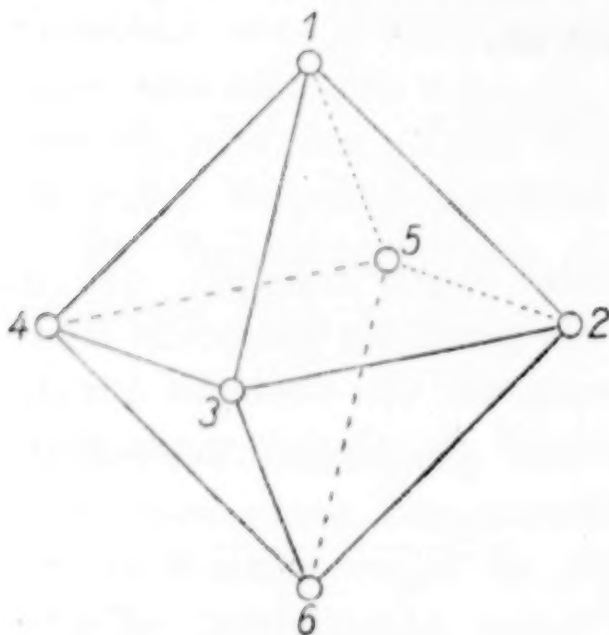


Fig. 2.

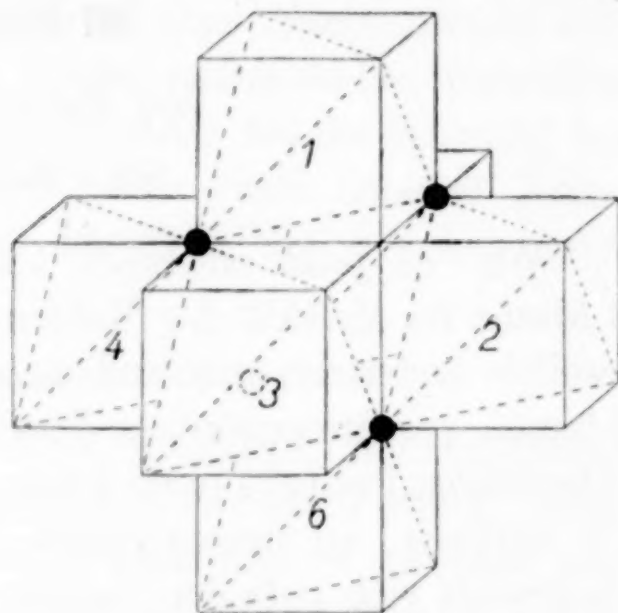


Fig. 3.

zum regelmäßigen Sechseck früher mit Vorliebe rund 60° und 120° als Valenzwinkel des Sauerstoffs angenommen²⁾.

Der jetzt sichergestellte Wert von 96° bzw. 97° scheint freilich auf den ersten Blick jede Möglichkeit zu nehmen, den Anschluß an das hexagonale Kristallsystem zu bewerkstelligen. Und doch gibt es sogar mehrere Wege, die an Hand unserer statischen Modelle³⁾ dahin führen. Im folgenden soll nur einer davon, der meines Erachtens am meisten Erfolg versprechende, beschritten werden.

In Fig. 2 sehen wir ein reguläres Oktaeder mit fortlaufend nummerierten Ecken. Die gleiche räumliche Zuordnung zueinander wie diese sechs Punkte weisen die Schwerpunkte der für $x = 6$ im Urwassertropfen vereinigten H_2O -Moleküle auf.

Ein vereinfachtes Modell davon nach Art der Z. Elektrochem. 36 (1930) vorgeschlagenen zeigt Fig. 3. Hier sind sechs gleich große

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 1.

²⁾ H. F. BIGGS, Phil. Mag. 6, 7. Serie (1928), 659.

³⁾ Z. Physik 37 (1926), 210; Z. Elektrochem. 35 (1929), 780; Phys. Ztschr. 30 (1929), 693; Z. Elektrochem. 35 (1929), 877, 880, 895.

Würfelchen auf die Flächen eines siebenten, in der Mitte befindlichen aufgeklebt, und zwar so, daß sämtliche Molekülachsen (die Faserungsrichtungen!) nach der Mitte hinweisen. Jeder von diesen Außenwürfeln, genauer gesprochen das gestrichelt eingezeichnete Tetraeder, repräsentiert ein ganzes H_2O -Molekül. Die schwarzen Kreise (der vierte, nicht direkt sichtbare, ist gestrichelt angelegt) vermitteln die Verkettung der einzelnen Glieder untereinander. Diese Verbindungsstellen sind tetraedrisch zugeordnet.

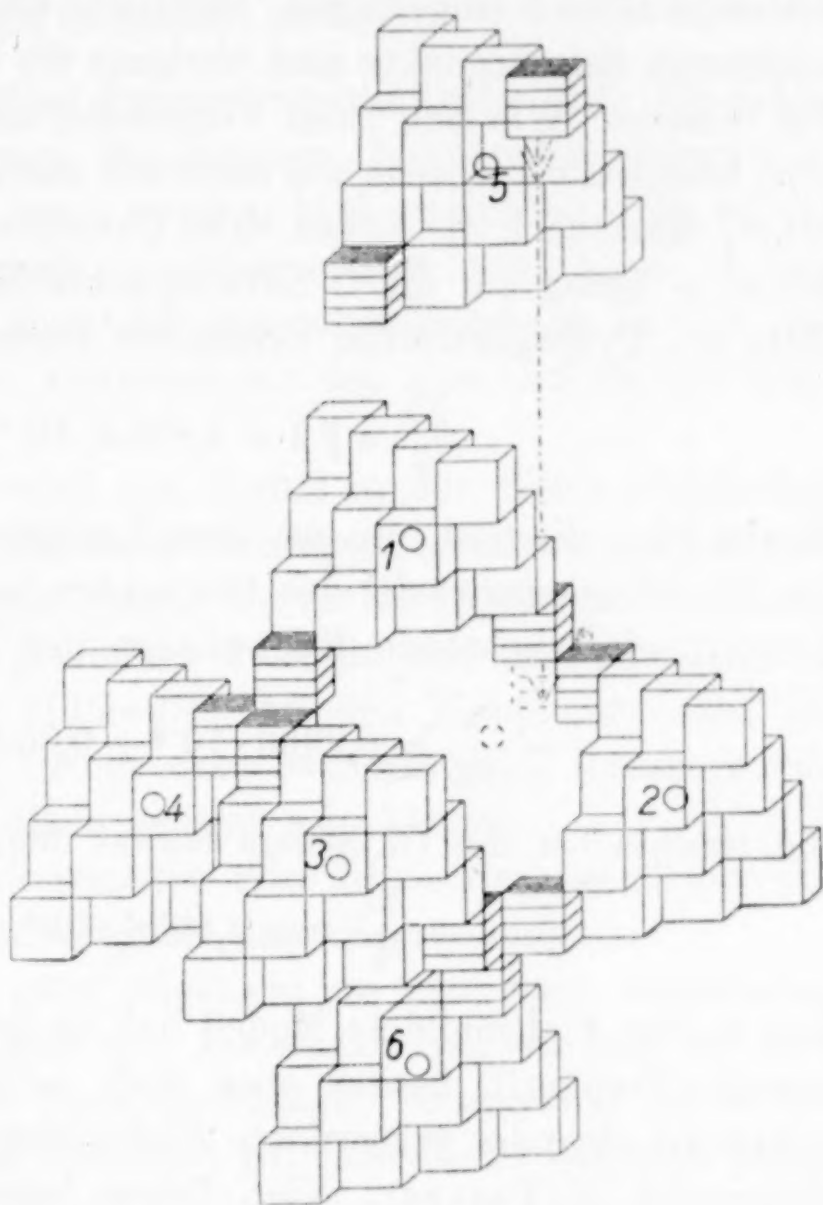


Fig. 4.

Fig. 4 endlich bringt die ausführliche Darstellung dieser Lageverhältnisse mit Hilfe des Z. Elektrochem. 35, 881 (1929) Fig. 1 in den räumlichen Hauptlagen abgebildeten Wassermodells. Zur Erleichterung der Übersicht dient die folgende Vergleichstabelle:

Molekül 1 hier entspricht dort der Lage	a_3
2	b_1
3	c_3
4	b_3
5	c_1
6	a_1

Das ganz hinten liegende Molekül 5 würde ohnehin, wie schon in Fig. 3, größtenteils durch seine Nachbarn verdeckt sein und ist deshalb abmontiert und nach oben hinausgerückt gezeichnet. In seine richtige räumliche Stellung kommt es durch Parallelverschiebung nach unten hin um die Länge des strichpunktiert beigegebenen Pfeiles. Der wahre Ort des in der Zeichnung an dessen gefiedertem

Ende liegenden Wasserstoffwürfels ist überdies durch Strichelung an der Pfeilspitze angedeutet. Ebenso ist die richtige Raumlage des Schwerpunktes 5 eingetragen. Sämtliche durch kleine Kreise gekennzeichneten Schwerpunkte sind übrigens die des Sauerstoffs, nicht die des Wassers. Wie sich beim Vergleichen mit Fig. 2 unmittelbar ergibt, besetzen sie (ebenso wie natürlich auch die Wasserschwerpunkte selber) tatsächlich die Ecken eines Oktaeders. Die Kantenlänge desselben in bezug auf die O-Schwerpunkte läßt sich sehr einfach mit Hilfe des Pythagoräischen Lehrsatzes berechnen und beträgt

$$\frac{35}{8} x \sqrt{2} = 1,8354 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Hierin ist x die von mir aus dem EHRENBURGschen Standardwerte für den Elementarwürfel des Diamanten berechnete, bei sämtlichen Atomen wiederkehrende Kantenlänge der kleinen Holzwürfelchen¹⁾

$$x = \frac{a}{12} = 0,2966 \cdot 10^{-8} \pm 0,0001 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Die Hauptachse des Oktaeders besitzt demnach die Länge

$$\frac{35}{4} x = 2,5956 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Das in Fig. 4 abgebildete Modell hat im großen und ganzen Kugelgestalt (Tropfen!), besitzt aber doch acht wie die Flächen eines Oktaeders einander zugeordnete Einbeulungen („Deformationen“ im Sinne von K. FAJANS). Vier davon lassen wirkliche Lücken im Aufbau erkennen; zwischen den Molekülen 1, 2 und 3 ist in der Abbildung deutlich eine solche sichtbar. Durch diese tetraedrisch gelegenen Löcher findet das Licht Eingang in die Hohlkugel. In den übrigen, unter sich gleichfalls tetraedrisch zugeordneten Deformationen treffen wir im Gegensatz dazu auf die Stellen, in denen die sechs Einzelteile zusammengesetzt sind. Sie entsprechen den schwarzen Kreisen in Fig. 3. In dieser Gegend sind immer je drei, verschiedenen Wassermolekülen angehörende Wasserstoffatome aneinandergesekoppelt, und zwar in ganz bestimmter, in der Fig. 4 an drei Stellen deutlich erkennbarer Weise. Damit wird eigentlich ein bisher noch nicht dargestellter Teil meiner Gesamtausführungen vorausgesetzt, nämlich die Form des Wasserstoffmoleküls. Über Ortho- und Parawasserstoff soll jedoch erst später ausführlich berichtet werden; deshalb mögen vorerst hier die Andeutungen genügen. Je drei gekoppelte Wasserstoff-

¹⁾ Z. Elektrochem. 35 (1929), 782.

atome besetzen die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit der Seitenlänge

$$x \cdot \sqrt{2} = 0,4195 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Das Modell weist eigenartige Symmetrieverhältnisse auf. Die Oktaederachsen sind, wenn man die genauen Atomkonfigurationen ins Auge faßt, nicht normal vier-, sondern bloß zweizählig. Die zu den Oktaederflächen zugehörigen Normalenachsen verbinden je eine Kopplungsstelle mit der Mitte des gegenüber gelegenen Loches. Sie sind dreizählig, und damit gewinnen wir den Anschluß an das hexagonale Kristallsystem.

Am vorteilhaftesten wird das Modell in der Weise angefertigt, daß man zunächst die sechs darin vereinigten gleichartigen Bestandteile für sich zusammenklebt, gemäß der vorhin gegebenen Vergleichstabelle in der richtigen Raumlage aufstellt und endlich durch im ganzen bloß vier weiße Hilfswürfel an den Kopplungsstellen zusammenfügt. Die Fig. 4 bringt ohne weiteres zum Ausdruck, wo diese Verbindungswürfel allein gelegen sein können.

Das, was bisher gewissermaßen rein diktatorisch geschehen ist, bedarf zum mindesten nachträglich einer Begründung.

Das Wasser gehört ganz allgemein zu den stark assoziierten Flüssigkeiten¹⁾. Die Ursache der Assoziation ist, wie oft, so auch hier der Wasserstoff, wie denn verflüssigter Wasserstoff selber bekanntlich in hohem Grade assoziiert ist. Mit Recht hat man ferner darauf hingewiesen, daß gerade der am Sauerstoff sitzende Wasserstoff ganz besonders starke Assoziation hervorruft²⁾. Mit allen diesen Ergebnissen harmoniert unser Modell aufs beste. Im großen und ganzen ist eine Mehrheit von solchen etwa einem Haufen Erbsen vergleichbar, die wegen ihrer Gestalt unter dem Einfluß der Schwere aneinander so lange abrollen, bis sich schließlich eine horizontale Oberfläche einstellt. Abweichend von diesem rohen Annäherungsbild sind an jedem Molekül tetraedrisch angeordnete Punkte vorhanden, in denen noch nicht ganz abgegliche Anziehungskräfte lokalisiert sind. Wir kommen auf diese Weise zur ungezwungenen Erklärung der zwischen den Flüssigkeitsteilchen wirksamen Kohäsionskräfte, die demnach gar nicht wesensverschieden sind von den echten Valenzkräften, sondern bloß deren Restwirkungen darstellen. Das Vorhandensein von solchen Restaffinitäten wird aber gleichzeitig auch

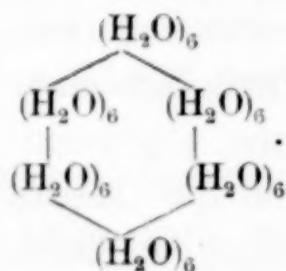
¹⁾ G. TAMMANN, l. c.

²⁾ W. KISTIAKOWSKY, Z. phys. Chem. [A] 137 (1928), 383.

als Ursache dafür angesehen, daß eine Substanz als Lösungsmittel fungiert.

Weiterhin haben in Übereinstimmung mit unserem Anschauungsmodell mehrere Autoren¹⁾ gerade dem Verbande $(\text{H}_2\text{O})_6$ eine besondere Bedeutung zugeschrieben. Man kann sich unschwer vorstellen, daß die niedrigermolekularen $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_4$ und $(\text{H}_2\text{O})_5$, für deren Existenz ebenfalls Gründe geltend gemacht worden sind, gar nichts anderes bedeuten als thermisch bedingte Zerfallsprodukte des in sich gerundeten größeren Komplexes. Schließlich ist ja das einfache Wasserdampfmolekül H_2O nur das allerletzte Glied in dieser Reihe.

Andererseits ist $(\text{H}_2\text{O})_6$ wohl noch nicht die größte Gemeinschaft. Wenigstens bei tieferen Temperaturen dürften an den bisherigen Kohäsionsstellen weitere Kopplungsmöglichkeiten für den festen Aggregatzustand bestehen, und da diese Einbeulungen tetraedrisch zueinander gelegen sind, so ergibt sich analog dem Benzol²⁾, aber natürlich mit völlig anderen Dimensionen, die Möglichkeit der Sechsringbildung:



Die so resultierenden höheren Modelleinheiten zeigen auffallend starke Anklänge an die zentral gelegenen Partien von tatsächlich beobachtbaren sechsstrahligen Eissternen. Auch die Strahlenbildung selber läßt sich modellmäßig schön demonstrieren, obwohl es sich natürlich um ganz andere Ausmaße handelt — wieder ein Beispiel für „Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle“³⁾.

Dennoch wären die vorstehenden Ausführungen des Verfassers haltlose Spekulationen ohne die engen Beziehungen zu der WERNER'schen Koordinationslehre⁴⁾, welche letztere ein bedeutender Physiker neuerdings sehr zu Unrecht als „wissenschaftlichen Irr-

¹⁾ Literaturhinweise bei G. TAMMANN, l. c.

²⁾ Z. Elektrochem. **35** (1929), 780, 877.

³⁾ F. RINNE, Berlin 1922.

⁴⁾ R. WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (WERNER'sche Koordinationslehre) in elementarer Darstellung, Stuttgart 1919. — A. WERNER's Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, neu bearbeitet von P. PFEIFFER, Braunschweig 1923, besonders S. 53 und 54.

tum“ hinstellen will¹⁾. Ich bekenne im Gegensatz dazu offen, daß ich der durch A. WERNER geleisteten Vorarbeit ganz außerordentlich viel zu verdanken habe und daß ich der Überzeugung bin, daß ihre Auswertung der Wissenschaft noch ungeheure Erfolge bringen wird. Schon vor mehr als Jahresfrist habe ich in einem im Selbstverlage erschienenen Schriftchen „Die Koordinationszahlen als leitendes Prinzip für den Zusammenbau der Atome zu Molekülen“ auf die übrigens jetzt röntgenometrisch wenigstens teilweise sichergestellte raumgeometrische Bedeutung gerade der hauptsächlichen Koordinationszahl 6, aber auch der übrigen, hingewiesen und kann mich daher an dieser Stelle kürzer fassen. Alle die zahlreichen Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 haben zu dem übereinstimmenden Ergebnis geführt, daß sich hierbei das Zentralatom im Mittelpunkt eines (bei gleichen Anlagerungsgruppen streng, sonst annähernd regulären) Oktaeders befindet, in dessen Ecken die koordinierten Gruppen (von denen uns im vorliegenden Zusammenhange allein das Wasser interessiert) postiert sind. Es handelt sich dabei um genau die gleiche Sechserkombination, die der Urwassertropfen formiert. Die vorhin angegebenen Maße gelten daher auch hier. Ein Unterschied ist lediglich insofern vorhanden, als im letzten Falle diese Kombination frei für sich bestehend und in sich gefestigt vorliegt, während bei den Hexaquo-Komplexsalzen der Innenraum mit dem (im übrigen räumlich ganz genau hinein passenden) Mittelbau des Zentralatoms unter Wahrung der allgemeinen Gesetzmäßigkeit²⁾ ausgefüllt ist. Seine erkerartigen Ausbauten³⁾ ragen aus den vorhin wiederholt erwähnten großen Löchern, Fangarmen vergleichbar, hervor. Unser Modell steht somit ganz ausgezeichnet mit der Tatsache im Einklang, daß in den Komplexsalzen alle Wassermoleküle (bzw. ähnliche Atomgruppen, wie z. B. NH_3) gleichartig an das Zentralatom gebunden sind, während andererseits die ionogenen negativen Reste eine besondere äußere Sphäre bilden. Zahlenbefunde hierüber, die geeignet wären, meine Ergebnisse quantitativ sicherzustellen, habe ich nicht finden können.

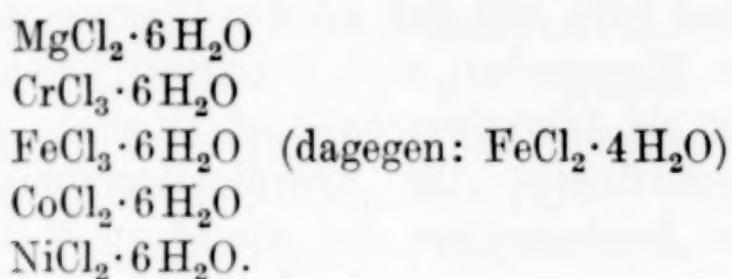
In den Kristallwasserverhältnissen existiert noch eine weitere wichtige Stütze für die Richtigkeit der hier entwickelten Grundgedanken. Es ist in hohem Grade auffallend, daß eine Anzahl von

¹⁾ J. STARK, Atomstruktur und Atombindung, Berlin 1928, S. 164.

²⁾ Z. Elektrochem. 35 (1929), 780, Fig. 1.

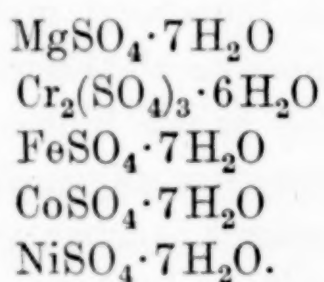
³⁾ Man vergleiche hierzu etwa das Bild des Nickelatoms, Phys. Ztschr. 30 (1929), 696, Fig. 7.

Chloriden gerade derjenigen Metalle, deren *L*-Tetraederkern zum Würfel aufgefüllt ist¹⁾, mit 6 Molekülen H_2O kristallisiert, wie z. B.:

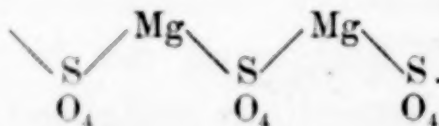


Alle diese Verbindungen sind bemerkenswerterweise in Wasser sehr leicht löslich. Meine Modelle legen die Auffassung nahe, daß in ihnen allen um das Zentralmetallatom herum die 6 Wassermoleküle genau in der gleichen Weise angeordnet sind, wie im eingangs beschriebenen Wassertropfen. Ihre Wasserlöslichkeit würde danach darauf zurückzuführen sein, daß sie gewissermaßen selber bereits die Wassertropfenform besitzen, aber mit massivem Kern. Die Kohäsionsstellen sind jedoch hier wie dort genau die gleichen.

Die besondere räumliche Anordnung der Kristallwassermoleküle rings um das Zentralatom herum ist keineswegs auf die eben behandelten Chloride beschränkt, sondern findet sich beispielsweise auch bei den entsprechenden Sulfaten:



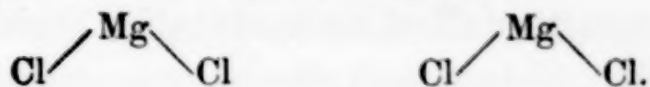
Es sind gewisse Anzeichen dafür vorhanden, daß die hier in den meisten Fällen abweichend von den Chloriden auftretende Siebenzahl zu zerlegen ist in $6 + 1$, und daß die 6 sterisch der bei den Chloriden genau entspricht. Unsere summarischen Vitriolformeln dürften die wahren Konstitutionsverhältnisse insofern ganz unrichtig wiedergeben, als ein Metallatom in ihnen gar nicht an den gleichen Säurerest gekettet ist, sondern deren zwei verschiedene miteinander verbindet:



Sechs von den Kristallwassermolekülen würden dann oktaedrisch das Metallatom umlagern, das siebente aber am Schwefel sitzen.

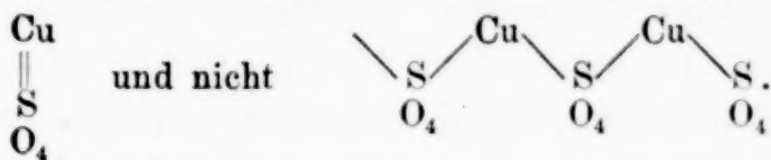
¹⁾ Phys. Ztschr. 30 (1929), 696.

Bei den Chloriden ist es übrigens ganz ähnlich, nur ist hier das Chlor nicht fähig, weiteres H_2O anzugliedern:



Daraus können wir bei den Vitriolen sogar gewisse Rückschlüsse ziehen, wo am S allein das überschüssig vorhandene H_2O sitzen kann.

Daß der Kupfervitriol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sich mit bloß 5 Molekülen Kristallwasser abscheidet, würde dann seine einfache räumliche Erklärung dadurch finden, daß hier tatsächlich beide Kupferwertigkeiten durch Wertigkeiten desselben Schwefelatomes abgesättigt sind:



Dabei würde also nicht nur vom Cu einer von den 6 normalen H_2O -Polen abgedeckt sein, sondern auch der S hätte seinen in den anderen Vitriolen anlagerungsfähigen Pol eingebüßt. In Übereinstimmung mit dieser Schlußfolgerung gehören die Kupfervitriolkristalle bekanntlich einem ganz anderen System an als die Mehrzahl der normalen Vitriole. Ausgezeichnet ist es ferner mit diesen Vorstellungen vereinbar, daß das sich vom dreiwertigen Chrom ableitende Sulfat, wie oben erwähnt, 6 Moleküle Kristallwasser bindet.

Diese kleine Abschweifung sollte nur in großen Umrissen andeuten, wie nicht bloß der in der vorliegenden Abhandlung entwickelte Grundgedanke durch die Kristallwasserverhältnisse gestützt wird, sondern wie auch in umgekehrter Richtung befruchtende Wirkungen von ihm ausgehen, die, nachdem erst einmal die Idee da ist, wohl experimenteller Nachprüfung zugänglich sein dürften. Endgültige Entscheidungen sind allerdings nur unter Hinzuziehung der kristallographischen Formen möglich.

Nicht unerwähnt soll jedoch schon an dieser Stelle bleiben, daß durch die Tatsache, daß Ferro- und Ferrichlorid mit so stark verschiedenem Wassergehalt kristallisieren,

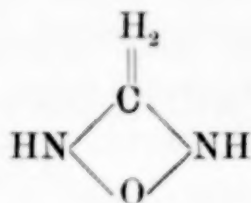


der Gedanke nahegelegt wird, daß möglicherweise auch hier ganz ähnlich wie bei den Benzolkohlenstoffen¹⁾ die wechselnde Wertigkeit durch teilweise Abdeckung der überhaupt vorhandenen freien Valenzstellen bloß vorgetäuscht sein könnte. Alsdann würde beim Eisen

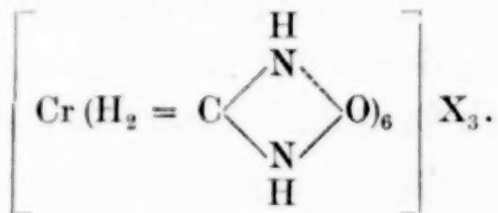
¹⁾ Z. Elektrochem. 35 (1929), 784.

die Dreiwertigkeit der normale, primäre Zustand sein. Gelegentlich der bald nachfolgenden Besprechung der Atomform des Chlors wird auf diese Verhältnisse modellmäßig ausführlich zurückzukommen sein.

Ich benutze die Gelegenheit ferner, um gegnerischen Angriffen zuvorzukommen. Meine Ansicht¹⁾, daß dem Harnstoff keineswegs die zurzeit allgemein übliche Formulierung zukomme (von der der Isoharnstoff nur eine unerklärliche Abart sein soll), sondern daß er in Wirklichkeit als Vierring



aufgefaßt werden müsse, wird sicherlich vielfach auf Widerstand stoßen. Sie erscheint mir aber besonders gut begründet durch die Existenz der Hexaharnstoffsalze im allgemeinen, der sich vom dreiwertigen Chrom ableitenden, sehr beständigen im besonderen²⁾. Während man nämlich bisher immer der Meinung war, daß hier die Kopplung der Harnstoffmoleküle an das zentrale Chromatom durch Vermittlung des plötzlich ohne Grund vierwertig auftretenden Carbonylsauerstoffs besorgt wird, erblicke ich in dem Vorherrschen gerade der Sechszahl auch hier den bündigen Beweis dafür, daß die beiden Methylenwasserstoffe dabei dieselbe Rolle spielen, wie die am O sitzenden Wasserstoffe im (H₂O)₆.



Es liegt also um das Cr als Kern gewissermaßen ein Harnstoff-„Tropfen“ herum. Wenn wir annehmen wollen, und die sterische Wahrscheinlichkeit dafür ist gegeben, daß daneben auch noch die Imidwasserstoffe bei der Formierung des Äquatorgürtels an der Kopplung teilnehmen, so ergeben sich ganz bestimmte Folgerungen in bezug auf die Stellung der Achsen der beiden Stickstoffatome im Ring, für die an sich nach Z. Elektrochem. 35, 896 (1929), Figg. 1 und 3, räumlich zwei Möglichkeiten vorhanden sind. Ohne diese Annahme wäre es absolut unerklärlich, warum dasselbe Chromatom beispielsweise bloß 3 Moleküle Oxalsäure und auch nur 3 Moleküle

¹⁾ R. REINICKE, Z. Elektrochem. 36 (1930), im Druck.

²⁾ R. WEINLAND, l. c., S. 30. — A. WERNER's Neuere Anschauungen . . . , l. c., S. 44 und 204.

Glykol anlagert¹⁾ und anderseits hierbei ausgerechnet die Dreizahl bevorzugt erscheint. Gerade die organischen Komplexverbindungen dürften eine wahre Fundgrube für die Ermittlung struktureller Feinheiten werden und u. a. die genaue Identifizierung von sonst einander vielfach in ihren Eigenschaften sehr nahestehenden Metallen gestatten. Die ganze Komplexchemie bekommt erst durch meine räumlichen Modelle ihren eigentlichen tiefen Sinn und wird eine außerordentliche Ökonomie des Denkens ermöglichen, während sie heute noch vorwiegend eine schwer übersichtliche Tatsachensammlung darstellt.

Nebenbei bemerkt, ist eine wichtige Stütze für die vorhin angedeutete Vermutung über die wahre Ursache des scheinbaren Wertigkeitswechsels beim Eisen auch darin zu erblicken, daß die Hexaharnstoffverbindungen nur dem Chromichrom eigentümlich sind, nicht aber der zweiwertigen Form dieses Metalles. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Platin vor insofern, als das vierwertige Platin die Koordinationszahl 6 hat, während dem zweiwertigen bloß die Koordinationszahl 4 zukommt.

Zum Schluß möchte ich das Hauptergebnis der vorliegenden Betrachtungen, zugleich im Hinblick auf meine früheren Veröffentlichungen zum Atombauproblem (l. c.) kurz dahin zusammenfassen: Nachdem eine Zeitlang im Anschluß an die bekannte KOSSEL'sche Theorie ungerichteten Valenzen der Vorzug gegeben worden war, kehre ich zu der älteren Ansicht von VAN'T HOFF's zurück, daß die Valenzkräfte nach bestimmten Raumrichtungen hin wirksame Einzelkräfte seien. Die FAJANS'schen „Deformationen“ spezialisiere ich dahingehend, daß die Atome gar nicht Kugelgestalt haben, sondern im großen und ganzen tetraedrische Formen besitzen. Sämtliche Valenzmöglichkeiten sind unter einem einheitlichen Gesichtspunkt als Kompromisse zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften aufzufassen, die den einzelnen Bausteinen irgendwie zukommen. Die bisherigen Hauptvalenzen sind ausschließlich in den Tetraederecken oder wenigstens in deren unmittelbarster Nähe lokalisiert. Die früheren sehr unklaren Nebenvalenzvorstellungen werden dahin präzisiert, daß auch sie räumlich strengesetzmäßig bestimmt gerichtet, aber im übrigen ziemlich mannigfaltiger Natur sind. Die Kohäsionskräfte schließen sie als bloße weitere Glieder in der abfallenden Stufenfolge in sich ein.

¹⁾ A. WERNER's Neuere Anschauungen . . . S. 373 und 201.

München-Laim.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1930.

Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen.

IX. Mitteilung.

Die Beziehungen von Metawolframaten zu den Para- und Monowolframaten in Lösung.

Von GERHART JANDER und WILHELM HEUKESHOVEN.

Mt 3 Figuren im Text.

I. Allgemeines und Fragestellung.

Die beiden früheren Untersuchungen¹⁾ über Wolframate, Polywolframate und die Wolframsäuren befaßten sich mit den Vorgängen, welche in Alkaliwolframatlösung bei Erhöhung ihrer Wasserstoffionenkonzentration durch Zugabe von verdünnten Mineralsäuren stattfinden, bevor sich die bekannten Wolframsäureabscheidungen bilden. Dabei wurde festgestellt, daß im alkalischen Gebiet bis herauf zu einer Wasserstoffionenkonzentration von $10^{-6.5}$ Wolframate in Lösung und beständig sind, welche sich von einer einfach molekularen, von einer Monowolframsäure ableiten. Der spezielle Diffusionskoeffizient des Anions dieser Säure (etwa WO_4^{--}) ist nämlich in dem genannten Bereich der Wasserstoffionenkonzentration konstant und hat den Wert $D_{10} \cdot \eta = 0,54$. Steigert man jedoch die Wasserstoffionenkonzentration der Alkaliwolframatlösung über den Betrag $10^{-6.5}$ hinaus, so ändert sich der experimentell feststellbare Wert des speziellen Diffusionskoeffizienten vom Säureanion sprunghaft. In dem saureren Gebiet bis herauf zur Azidität einer 0,03-n. Mineralsäure werden nunmehr Diffusionskoeffizienten gefunden, welche im Mittel den Wert $D_{10} \cdot \eta = 0,22$ besitzen und über diesen ganzen Bereich konstant sind. Aus noch stärker sauren Lösungen fällt das Wolfram praktisch vollständig in Form von Wolframsäurehydraten aus. Es treten aber unter Umständen (Konzentrationsverhältnisse, Lösungsgenossen) auch schon in Lösungen von einer $[\text{H}^+] \sim 10^{-4}$ an gallertartige mehr oder weniger starke Niederschlags-

¹⁾ H. SCHULZ u. G. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 141; G. JANDER, D. MOJERT u. TH. ADEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 129.

bildungen auf. Nach einigen Tagen jedoch ist diese Fällungsreaktion beendet und der Gleichgewichtszustand der Lösung wieder hergestellt. Die über den Abscheidungen befindlichen klaren Lösungen der Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-4} bis $10^{-1.5}$ ergeben aber alle bei Diffusionsmessungen Werte des Diffusionskoeffizienten von $D_{10} \cdot \eta = 0,22$ für das Polywolframsäureanion.

Nach der bereits wiederholt benutzten Beziehung¹⁾

$$D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2}$$

findet man, daß in den saureren Wolframatlösungen ein Säurerest vorhanden sein muß und beständig ist, welcher sechsmal so schwer ist, wie das im alkalischen Gebiet beständige Anion der Monowolframsäure. Die Salze dieser Hexawolframsäure sind identisch mit den in der Literatur beschriebenen Parawolframat. Anhaltspunkte für die Existenzbereiche von Di-, Tri- oder anderen Polywolframat sind nicht vorhanden. Ferner können auch keine Diffusionskoeffizienten festgestellt werden, welche einen zwölffach aggregierten Wolframsäurerest anzeigen. Dadurch nun ergibt sich scheinbar die Schwierigkeit, die Metawolframate, welche vielfach untersucht und eingehend beschrieben worden sind²⁾ und meistens als Salze einer zwölffach aggregierten Wolframsäure aufgefaßt und formuliert werden, in die gegebene Systematik der Mono- und Polywolframate einzuordnen und in ihnen z. B. weitere Aggregationsprodukte der Hexa- bzw. Parawolframate zu sehen. Einerseits nämlich sprechen gewisse Beobachtungen, von denen später noch ausführlich berichtet werden wird, dafür, daß sich die Lösungen von Metawolframat genau so verhalten wie die Lösungen von Salzen einer Hexawolframsäure. Andererseits aber verhalten sich die Lösungen von Metawolframsäure in mancher Beziehung wie Lösungen der Heteropoly-säuren von der Art der Phosphorwolframsäure oder Silicowolframsäure, die im hochmolekularen komplexen Anion 2 Para- bzw. Hexawolframsäurereste insgesamt 12 Monowolframsäurereste enthalten. Erwähnt sei hier nur die Reaktion mit Äther, mit welchem Heteropolyverbindungen vom Typus der Phosphorwolframsäure (Diparawolframsäure-Phosphorsäure) schwere, dickölige, in verdünnten

¹⁾ Hierin bedeutet M das Molekulargewicht und D den Diffusionskoeffizienten. Die Indizes geben die Zugehörigkeit an.

²⁾ Man vergleiche hierzu z. B. den zusammenfassenden Artikel von J. KOPPEL in ABEGG-AUERBACH's Handb. d. anorg. Chem., Bd. IV, Abt. I. 2. Hälfte (1921), S. 792 und 825. Ferner: A. ROSENHEIM, „Heteropolysäuren“, ebenda, S. 997 und 1051.

Säuren und Äther kaum lösliche Anlagerungsverbindungen bilden. Dieselbe Reaktion zeigt eine angesäuerte Lösung von Metawolframaten.

Im Nachfolgenden beschreiben wir nun eine Reihe weiterer Versuche, welche die Klärung der angedeuteten Fragestellung zum Ziele haben.

2. Die konduktometrische Titration von Alkaliwolframatlösung.

Zunächst haben wir versucht, durch konduktometrische Titrationen von Alkaliwolframatlösungen mit Mineralsäuren Einblicke in den Reaktionsverlauf zu erhalten, welcher von den Monowolframaten über die Hexa- bzw. Parawolframate zu den Metawolframaten führt. Wir bedienten uns hierbei der Methoden der „visuellen Leitfähigkeitstitration“¹⁾ und benutzten eine Apparatur mit Synchrongleichrichtung. Das Leitfähigkeits- und Titrationsgefäß wurde jedesmal mit 50 cm³ einer 0,2-molaren Natriumwolframatlösung beschickt. Titriert wurde mit einer 2,37-molaren Salzsäure, welche aus einer in 1/100 cm³ unterteilten Bürette von 5 cm³ Fassungsvermögen in kleinen Anteilen hinzugesetzt wurde. Bei tropfenweise und unter dauernder mechanischer Rührung erfolgender Zugabe der Reagenslösung war die Leitfähigkeit der Alkaliwolframatlösung längstens nach 1 Minute praktisch konstant. Die ersten konduktometrischen Titrationen wurden in einem temperaturkonstanten Raum mit Reagenslösungen und Wasser der Raumtemperatur vorgenommen. Eine dieser Titrationen mit einem Vergleichswiderstand von 40 Ohm sei hier wiedergegeben.

Zugegebene Säure in cm ³ :		0,0	2,0	3,0	4,0	4,6	4,8	5,0				
Galvanometerausschlag in Skalenteilen:		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,1	3,3				
5,2	5,4	5,6	5,8	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	
3,7	4,1	4,5	5,0	5,5	6,0	7,5	9,4	11,2	13,1	15,0	17,0	

In der Kurve 1 der Fig. 1 sind die Ergebnisse dieser konduktometrischen Titration graphisch dargestellt. Auf der x -Achse sind die hinzugesetzten Kubikzentimeter Mineralsäure angegeben, auf der y -Achse die zugehörigen Galvanometerausschläge, welche bei unserer Versuchsanordnung Proportionale der Leitfähigkeit der Lösung vorstellen. Die Kurve 1 enthält nun deutlich drei verschiedene gerad-

¹⁾ G. JANDER u. O. PFUNDT, Die visuelle Leitfähigkeitstitration, Stuttgart 1929, 26. Band der Sammlung: „Die chemische Analyse“. Ferner: G. JANDER u. O. PFUNDT, Z. Elektrochem. 35 (1929), 206.

linige Stücke. Die Projektion der beiden Schnittpunkte zeigt an diesen Stellen einen Verbrauch von $4,93 \text{ cm}^3$ bzw. $6,28 \text{ cm}^3$ an. Für 6 Monowolframatanionen würde das einen Verbrauch von 7 (theoretisch $4,9 \text{ cm}^3$) bzw. 9 (theoretisch $6,3 \text{ cm}^3$ Säure) Wasserstoffionen bedeuten.

Die Wasserstoffionenkonzentration einer Alkaliwolframatlösung, zu der auf je 6 Monowolframatanionen 9 Wasserstoffionen hinzugesetzt sind, ist rund 10^{-4} . Diese Wasserstoffionenkonzentration ist

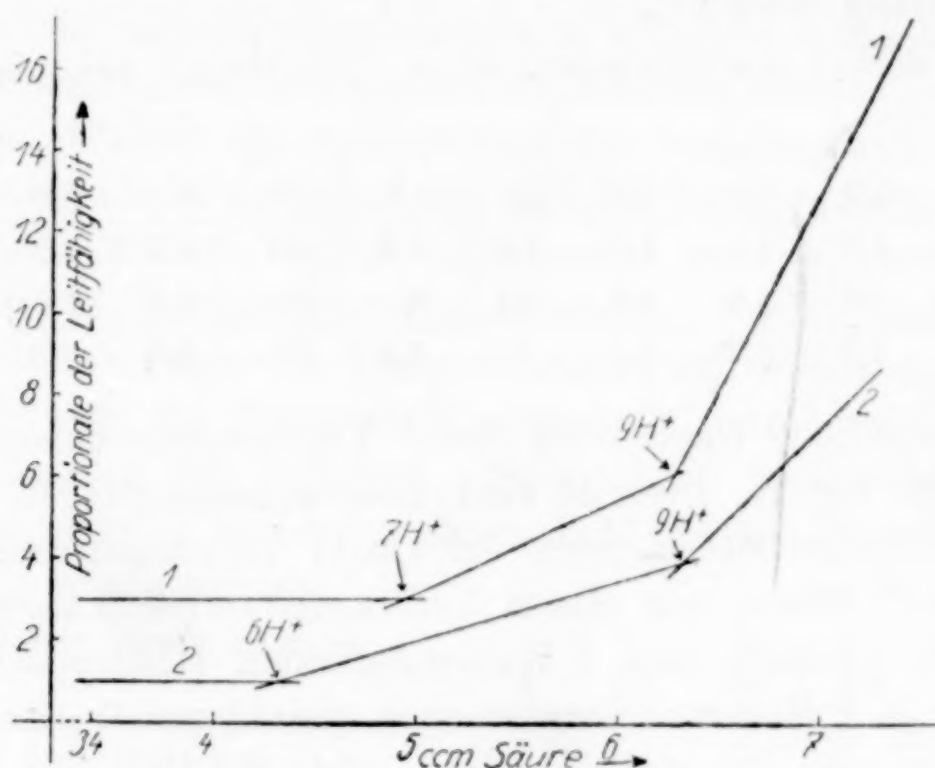
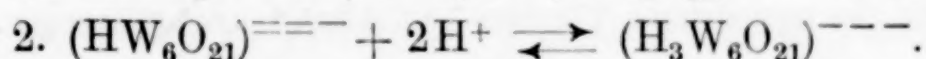


Fig. 1.

identisch mit der einer Mutterlauge, aus welcher Metawolframate auskristallisieren, und mit der einer wäßrigen Auflösung von Alkalimetawolframat. Diffusionsversuche¹⁾ haben gezeigt, daß in Alkaliwolframatlösungen dieser Wasserstoffionenkonzentration Anionen einer Hexawolframsäure — wohl fast ausschließlich — vorhanden sind. Der in Lösung von den Mono- über die Para- zu den Metawolframat führenden Reaktionsverlauf läßt sich danach schematisch folgendermaßen wiedergeben:



Von dem Anion $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{==}$ leiten sich nun die Parawolframate¹⁾ ab. Die in Lösung befindlichen Metawolframate erscheinen hiernach auch als Salze einer Hexawolframsäure, nur sind sie im Vergleich

¹⁾ G. JANDER, D. MOJERT u. TH. ADEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 133.

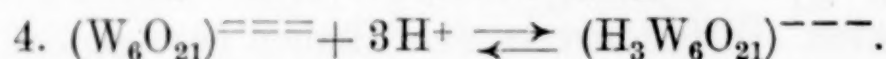
zu den Parawolframaten saurere Salze. Die Metawolframate müßten danach also als Salze des Typus $\text{Me}_3(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21})$ formuliert werden. In Übereinstimmung hiermit steht die Formulierung der Metawolframate in der chemischen Literatur, soweit sie nach rein analytischen Gesichtspunkten erfolgt ist. Das Verhältnis von einwertigem Metall zu Wolfram in ihnen ist immer als 1:2 festgelegt worden.

Qualitativ gleich, quantitativ jedoch etwas verschieden ist der Reaktionsverlauf, wenn siedende Alkaliwolframatlösungen mit Mineralsäure titriert werden¹⁾.

Eine dieser konduktometrischen Titrationsen sei hier wiedergegeben:

cm ³ :	0,0	3,0	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
Skalenteile:	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2	1,4	1,7	2,0	2,3	2,6
cm ³ :	5,6	5,8	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	
Skalenteile:	2,9	3,2	3,5	3,8	4,4	5,3	6,3	7,3	8,2	

Die graphische Darstellung dieser Titrationsergebnisse zeigt die Kurve 2 der Fig. 1. Diesmal sind Richtungsänderungen des Leitfähigkeitsverlaufes zu erkennen bei einem Verbrauch von 4,30 cm³ und 6,32 cm³ Säure, was einem Verbrauch von 6 Wasserstoffionen (theoretisch 4,2 cm³) und 9 Wasserstoffionen (theoretisch 6,3 cm³ Säure) für je 6 Monowolframatanionen gleichkommt. In siedenden Lösungen ist also der von den Mono- über die Para- zu den Metawolframaten führende Reaktionsverlauf etwa folgendermaßen zu formulieren:



Das eine bei Zimmertemperatur wenig zum Abdissoziieren neigende Wasserstoffatom des Parawolframsäureanions $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{===}$ wird scheinbar in der Wärme beweglicher. Im übrigen ist der Reaktionsmechanismus, soweit er sich konduktometrisch erfassen läßt, in der Kälte und in der Wärme der gleiche.

3. Die thermometrische Titration von Alkaliwolframatlösungen.

Die thermometrischen Titrationsen von Alkaliwolframatlösungen wurden in ähnlicher Weise durchgeführt, wie es vor einiger Zeit von

¹⁾ Diese visuellen Leitfähigkeitstitrationsen in siedender Lösung wurden so durchgeführt, wie es kürzlich von G. JANDER u. O. PFUNDT an anderer Stelle (Z. angew. Chemie 42 (1929), 1037) beschrieben worden ist.

C. MAYR und J. FISCH beschrieben worden ist¹⁾. Die zu titrierende Lösung befand sich in einem DEWAR'schen Gefäß von etwa 200 cm³ Fassungsraum, welches mit einem dreifach durchbohrten Korkstopfen verschlossen war. Durch zwei Bohrungen ragten ein Thermometer und der Glasstab einer mechanischen Rührvorrichtung bis in die Flüssigkeit hinein, durch eine dritte Bohrung war das Ausflußende einer kleinen Bürette eingeführt. Zur Verwendung gelangte ein Beckmannthermometer, welches noch hundertstel Grade genau abzulesen, die tausendstel zu schätzen erlaubte. Auch hier wurden die Titrationsen in einem temperaturkonstanten Raume mit Reagenslösung und Wasser der Raumtemperatur vorgenommen. Vorgelegt wurden jedesmal 50 cm³ einer 0,2 molaren Natriumwolframatlösung, welcher noch 25 cm³ Wasser hinzugesetzt worden waren. Titriert wurde mit 3fach normaler Salpetersäure. Nach Zugabe von je 0,2 cm³ Säure erfolgte die Temperaturablesung, sobald sich der konstante Endwert der Temperatur eingestellt hatte, was meist nach 30—60 Sekunden der Fall war. Nachstehend seien die Ergebnisse einer Messungsreihe aus der größeren Zahl gleicher thermometrischer Titrationsen wiedergegeben.

1. Hinzugesetzte Menge Säure in cm ³	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4
2. Temperaturänderung gegen- über der Anfangsstellung in hundertstel Graden . . .	0,06	0,13	0,20	0,27	0,33	0,40	0,47
3. Temperaturdifferenz in hun- dertstel Graden	+ 7	+ 7	+ 7	+ 6	+ 7	+ 7	

1.	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
2.	0,47	0,54	0,62	0,64	0,66	0,69	0,71	0,74	0,76	0,75	0,745
3.	+ 7	+ 6	+ 2	+ 2	+ 3	+ 2	+ 3	+ 2	- 1	- 0,5	- 0,5

1.	5,6	5,8	6,0	6,2	6,4
2.	0,74	0,735	0,73	0,73	0,725
3.	- 0,5	- 0,5	- 0	- 0,5	

Die Kurve 1 der Fig. 2 gibt die Versuchsergebnisse graphisch wieder, in Abhängigkeit von den Mengen hinzugesetzter Mineralsäure sind die Temperaturänderungen der Lösung gegenüber der Anfangstemperatur aufgetragen. Der Kurvenzug besteht deutlich erkennbar aus drei geradlinigen Stücken. Die Projektion der beiden Schnittpunkte auf die Reagensachse zeigt einen Verbrauch von 3,82 cm³ und 4,97 cm³ Säure an. Bezogen auf Monowolframatreste würde das einen Verbrauch von 7 und 9 Wasserstoffionen bedeuten

¹⁾ C. MAYR u. J. FISCH, Z. analyt. Chem. **76** (1929), 418. Vgl. hierzu auch P. DUTOIT u. E. GROBET, Journ. chim. physique **19** (1922), 324.

(berechnet $3,85 \text{ cm}^3$ und $4,95 \text{ cm}^3$). Durch die thermometrischen Titrationen werden also die Resultate der konduktometrischen Titrationen kontrolliert und die aus ihnen gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt.

Der Reaktionsverlauf, welcher von den Monowolframaten zu den Parawolframaten führt (vgl. Gleichung 1, S. 63) ist mit erheblicher Wärmeentwicklung verbunden. Die gesamte in Erscheinung tretende Wärme ist aber komplexer Art. Sie setzt sich zusammen aus einer Neutralisationswärme, ferner aus dem Wärmebetrag für die Aggregation der Monowolframat- zu den Para- bzw. Hexawolframationen. Es muß aber auch die Wärmemenge berücksichtigt werden,

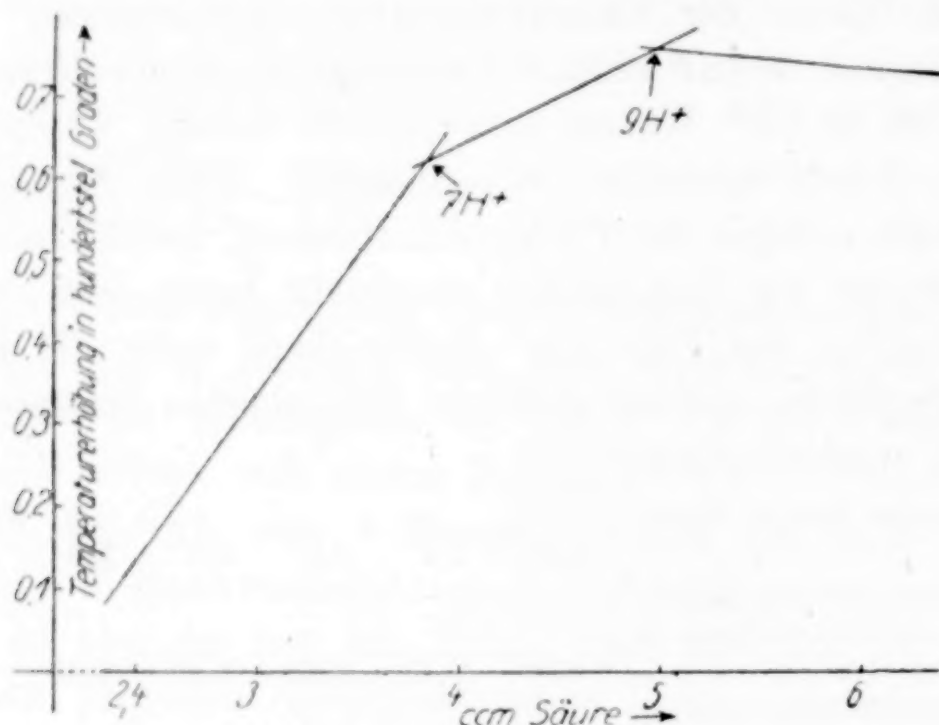


Fig. 2.

welche etwa auf den Vorgang der Dissoziation von $(\text{NaWoO}_4)^-$ zu $\text{Na}^+ + \text{WoO}_4^{--}$ entfällt, denn in der 0,2 molaren Natriumwolframatlösung dürften hauptsächlich Ionen von dieser Art $(\text{NaWoO}_4)^-$ vorliegen. Titriert man nun unter vergleichbaren Versuchsbedingungen reine Natronlauge von solcher Konzentration, daß die Neutralisation an dem Punkte beendet ist, der dem Verbrauch von 7 Wasserstoffionen auf 6 Monowolframatreste entspricht, so beobachtet man zwar eine größere freiwerdende Wärmemenge als im Falle der Titration einer Alkaliwolframatlösung. Trotzdem glauben wir aussagen zu dürfen, daß der Aggregationsvorgang selbst unter Entwicklung von Wärme verläuft. Thermometrische Titrationen von angesäuerten Molybdatlösungen mit Natronlauge, also die thermometrische Beobachtung von Desaggregationsvorgängen, veranlassen uns hierzu.

Bei der Überführung des den Parawolframaten zugrunde liegenden Hexawolframsäureanions in den Anionentyp der Hexawolframsäure,

von welchem sich die Metawolframate ableiten (vgl. Gleichung 2, S. 63), ist nur eine verhältnismäßig geringe positive Wärmetönung zu beobachten. Nach Bildung dieses letzten Typs der Hexawolframsäure ist dann der Reaktionsverlauf zwischen gelösten Wolframat und Mineralsäure beendet. Wenigstens läßt sich thermometrisch ebenso wie auch konduktometrisch nichts weiter mehr feststellen. Die leicht fallende Tendenz des letzten Kurvenstückes der Kurve 1 von Fig. 2 wird dadurch bedingt, daß die neu hinzugesetzten Säuremengen etwas kühler sind, als die zu titrierende Flüssigkeit, welche durch die vorhergehenden Reaktionen schwach erwärmt wurde.

4. Messungen der optischen Absorption angesäuerter Wolframatlösungen und Folgerungen daraus.

Die Messung der optischen Absorption im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums hat sich, wie in einer Reihe früherer Untersuchungen¹⁾ gezeigt werden konnte, als ein gut brauchbares Hilfsmittel zur Erkennung von Aggregationsvorgängen erwiesen, welche in den Lösungen der Alkalisalze gewisser schwacher anorganischer Säuren bei wachsender Wasserstoffionenkonzentration gegebenenfalls stattfinden. Es ergab sich, daß jedesmal eine Verschiebung des Absorptionsbeginnes für Licht nach den längeren Wellen hin zu beobachten ist, wenn mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen der bezeichneten Art eine Aggregation zu höher molekularen Isopolysäureanionen eintritt. Gleichzeitig flachen sich etwa vorhandene Maxima und Minima der Absorptionskurve, durch welche sich die Lichtabsorption der stärker alkalischen Lösung des amphoteren Oxydhydrats wiedergeben läßt, nicht unwesentlich ab. Es wurde nun untersucht, wie sich der Übergang des Hexawolframsäureanions ($\text{HW}_6\text{O}_{21}^{===-}$), welches den Parawolframat zugehörig liegt, in das Hexawolframsäureanion ($\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{---}$) von dem sich die Metawolframate ableiten, in dem optischen Absorptionbild zu erkennen gibt. Wir bestimmten demgemäß für eine größere Zahl von Wellenlängen die Größe der „molaren Extinktionskonstanten K “, welche durch folgende Beziehung²⁾ definiert ist:

$$K = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}.$$

¹⁾ G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. phys. Chem. Abt. A 144 (1929), 197; Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 129; 177 (1929), 345.

²⁾ Hierin bedeuten J_0 und J die Intensitäten des einfallenden und austretenden Lichtes, c die molare Konzentration des Stoffes (Wolframat) und d die Dicke der vom Licht durchsetzten Flüssigkeitsschicht. Alles Nähere über die Apparatur, die Arbeitsweise mit ihr und die Auswertung ist in den früheren, zitierten Veröffentlichungen hinreichend ausführlich beschrieben, so daß hier darauf nicht eingegangen zu werden braucht.

Trägt man die Konstanten oder besser ihre Logarithmen in Abhängigkeit von den zugehörigen Wellenlängen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man graphisch dargestellt ein Bild des Absorptionsspektrums der zu untersuchenden Verbindung. Wir experimentierten hauptsächlich mit Alkaliwolframatlösungen, welche durch Ansäuern mit Mineralsäure auf eine Wasserstoffionenkonzentration von $10^{-6.3}$ bis $10^{-3.3}$ gebracht waren. Es sprechen nun Beobachtungen dafür, daß Salzsäure — wenigstens zu einem kleinen Teil — eine besondere Reaktion mit den Polywolframsäureanionen eingeht, daß also beim Ansäuern von Alkaliwolframatlösungen mit Salzsäure nicht die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration allein, sondern die Wirkung der Wasserstoffionen- und Chlorionenkonzentration zusammen in Erscheinung tritt. Daher nahmen wir das Ansäuern der Alkaliwolframatlösungen auch mit Perchlorsäure vor, die ja weit weniger Neigung hat, in Komplexe einzutreten als die Chlorwasserstoffsäure. So hoffen wir, Bilder der optischen Absorption von Alkaliwolframatlösungen verschiedener Azidität erhalten zu haben, welche das hier Wesentliche weitgehendst unverfälscht erkennen lassen.

Nachstehend sind Extinktionswerte, welche wir bei unseren Messungen des optischen Absorptionsvermögens erhielten, wiedergegeben. Die zur Anwendung gelangten Natriumwolframatlösungen waren 0,1—0,001 molar. Das Verdünnen der Standardlösung wurde selbstverständlich mit Perchlor- oder Salzsäure passender Wasserstoffionenkonzentration vorgenommen.

log K =		0,28	0,98	1,28	1,98	2,28	2,98	3,28
Angesäuert mit Perchlorsäure	pH = 6,2 (Kurve 2a) =	361	341	339	325	305	283	244
	pH = 4,5 (Kurve 3a) =	369	352	349	334	305	283	246
	pH = 3,3 (Kurve 4a) =	388	370	361	340	315	293	267
Angesäuert mit Salzsäure	pH = 6,2 (Kurve 2b) =	365	349	343	324	304	284	245
	pH = 4,5 (Kurve 3b) =	381	363	354	336	305	283	248
	pH = 3,3 (Kurve 4b) =	405	385	368	352	315	292	266

Die Fig. 3 enthält die graphische Darstellung dieser Messungen (Kurven 2—4). In die Kurventafel sind außerdem noch aufgenommen die graphischen Darstellungen der Lichtabsorption einer alkalischen Alkaliwolframatlösung, in der das Anion einer Monowolframsäure vor-

liegt (Kurve 1), und einer Alkaliwolframatlösung, zu der wir in der Kälte reichlich überschüssige, konzentrierte Salzsäure hinzugesetzt hatten, so daß die anfängliche Abscheidung von Wolframsäurehydrat glatt wieder in Lösung gegangen war (Kurve 5). Diese Lösung war etwa 6fach normal salzsauer.

Zunächst einmal seien die Kurven 1, 2a und 3a miteinander verglichen. Beim Übergang des Anions der Monowolframsäure, welches den gewöhnlichen Alkaliwolframatn zugrunde liegt, in das der Hexawolframsäure $(HW_6O_{21})^{6-}$, von dem sich die Parawolframate ableiten, ändert sich die

Lichtabsorption ganz außerordentlich stark (Kurve 1 und 2a). Der

Beginn der Absorption einer Parawolframatlösung ist um etwa $110 \mu\mu$ nach den längeren Wellen hin verschoben gegenüber dem Absorptionsbeginn einer Monowolframatlösung. Das steht im Einklang mit der eingangs dieses Kapitels mitgeteilten Gesetzmäßigkeit. Sehr geringfügig erscheint im Vergleich hierzu die Änderung, welche in der Lichtabsorption eintritt, wenn das Parawolframat anion übergeht in das Anion, das den Metawolframatn zugrunde liegt (Kurve 2a und 3a). Im oberen Teil fallen die beiden Kurven überhaupt zusammen, in ihrem unteren Teil differieren sie nur um etwa $10 \mu\mu$. Den Grund für diese kleine Verschiedenheit im optischen Absorptionsvermögen glauben wir darin sehen zu müssen, daß innerhalb des komplexen Anions durch den Eintritt zweier weiterer Wasserstoffe, welche nunmehr in Form von Hydroxylgruppen gebunden sein dürften, gewisse Veränderungen vor sich gegangen sind. Also auch die Bilder des optischen Absorptionsvermögens von Lösungen der Para- und der Metawolframate weisen ebenso wie die Diffusionsmessungen darauf hin, daß mit dem Übergang des den Parawolframatn zugehörenden Anions in das den Metawolframatn zugehörende Anion keine weitere Aggregation ver-

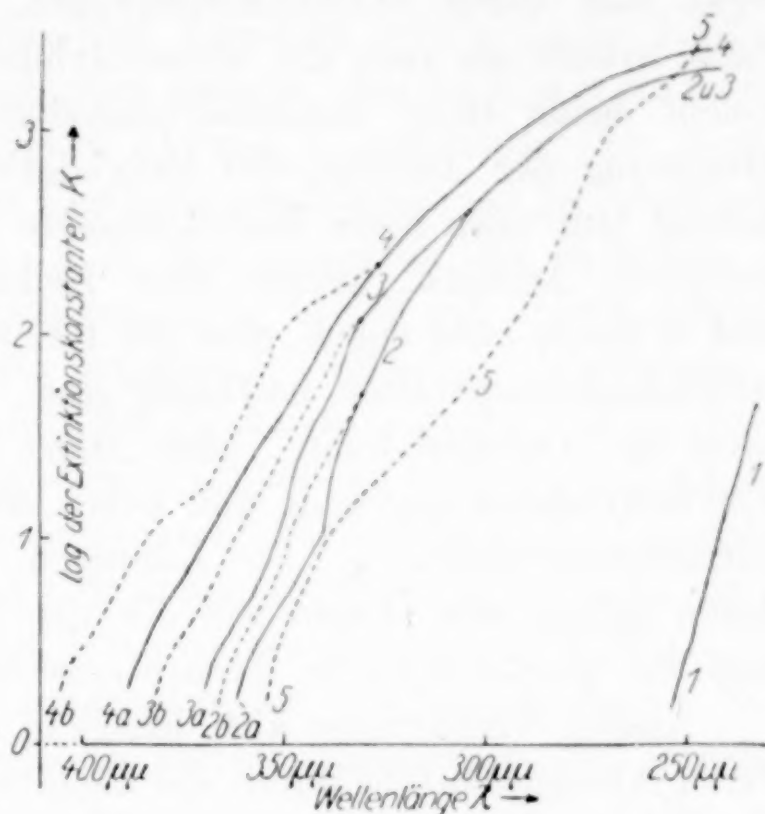


Fig. 3.

bunden ist, sondern daß beide Anionen Reste einer Hexawolframsäure sind.

Stark unterstrichen werden diese Schlußfolgerungen durch Feststellungen¹⁾ an angesäuerten Molybdatlösungen. Auch bei diesen ergab sich durch Diffusionsmessungen, daß in den Lösungen der Para- sowohl als auch der Metamolybdate Anionen vorhanden sind, welche beide einer Hexamolybdänsäure zugehören. Mit weiterer Steigerung der Acidität der Molybdatlösungen um einen gewissen Betrag fällt aber keine Molybdänsäure aus, sondern es bilden sich komplexe Anionen, welche einer Dodekamolybdänsäure zugehören und in einem zwar engen, aber gut feststellbaren Bereich der Wasserstoffionenkonzentration beständig sind. Sie liegen den in der Literatur als „Octomolybdate“ oder „saure Metamolydate“ bezeichneten Polymolybdaten zugrunde und haben einen ihnen charakteristischen Diffusionskoeffizienten. Die Lösungen von Para- und Metamolybdaten haben nun ebenso wie die von Para- und Metawolframataten fast das gleiche optische Absorptionsvermögen.

Andere Verhältnisse aber liegen in den Wolframatlösungen vor, deren Absorptionsbild durch die nächste Kurve wiedergegeben wird. Die Kurve 4a entspricht dem optischen Absorptionsvermögen einer Alkaliwolframatlösung, welche mit Perchlorsäure bis zur Wasserstoffionenkonzentration $10^{-3,3}$ angesäuert wurde, und zwar bald nach der Bereitung. Solche Lösungen scheiden je nach den Konzentrationsverhältnissen und gleichzeitig vorhandenen Lösungsgenossen im Laufe der Zeit mehr oder weniger große Niederschlagsmengen von „Wolframsäurehydraten“ aus. Das wurde schon verschiedentlich in den früheren Veröffentlichungen und auch in dieser Arbeit angedeutet. Vor dem Eintreten eines sichtbaren Niederschlages bis zum Ende des Fällungsvorganges enthält die Lösung also „Wolframsäurehydrate“ im kolloiden Verteilungszustand. Dem Vorhandensein dieses kolloiden Anteiles in der Lösung ist die weitere Verschiebung der gesamten optischen Absorption nach Rot hin zuzuschreiben. Nach Beendigung der Niederschlagsbildung zeigt die über dem Bodenkörper stehende klare Lösung bei Diffusionsversuchen für das Anion einen speziellen Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot \eta = 0,22$, wie er für ein Hexawolframsäureanion charakteristisch ist.

Betrachtet man jetzt die Absorptionsbilder der Wolframatlösungen, bei welchen das Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure erfolgte

¹⁾ Vgl. die Anmerkung 2 auf S. 71.

(2b, 3b und 4b), so stellt man fest, daß mit steigender Wasserstoffionen- und Chlorionenkonzentration der Beginn der optischen Absorption immer etwas mehr abweicht von dem einer Wolframatlösung, die entsprechend mit Perchlorsäure angesäuert wurde. Wie schon eingangs dieses Abschnittes bemerkt wurde, bedeutet dies, daß wenigstens zu einem kleinen Teil Salzsäure eine spezielle Reaktion mit den Polywolframsäureanionen eingeht. Die Lage der Kurven 4a und 4b, die Lage der Kurven 4b und 5 zueinander, die Berücksichtigung der obwaltenden Versuchsverhältnisse und Beobachtungen bei ähnlichen Systemen — z. B. die Aufnahme der optischen Absorption von Natriumstannatlösungen¹⁾, welche mit Chlorwasserstoffsäure in bestimmter Weise angesäuert waren — berechtigen zu folgenden Schlüssen bezüglich des Reaktionsverlaufes, der in stärker angesäuerten Wolframatlösungen schließlich zu den bekannten Fällungen von „Wolframsäurehydraten“ führt. Wird die Wasserstoffionenkonzentration über den Betrag hinaus erhöht, bei welchen das den Metawolframat zugehörige Hexawolframsäureanion $(H_3W_6O_{21})^{--}$ noch beständig ist, so tritt zunächst in weiterer Verfolgung des bisher eingehaltenen Reaktionsverlaufes weitere Aggregation ein, jedoch zu unbeständigeren Gebilden. Das erste Produkt dieser Reihe wird selbstverständlich eine Dodekawolframsäure sein. Untersuchungen an angesäuerten²⁾ Lösungen der sich sehr ähnlich verhaltenden Alkalimolybdate berechtigen zu dem Schluß. Das Dodekamolybdänsäureanion hat, wie schon erwähnt, ein besonderes Existenzgebiet.

Ist die zum Ansäuern der Alkaliwolframatlösung verwendete Mineralsäure Chlorwasserstoffsäure, so findet in immer steigendem Maße Überführung von Polywolframsäureanionen in Hydroxochloroverbindungen des sechswertigen Wolframs statt. Auf Beimengungen an solchen Verbindungen³⁾ in den resultierenden Lösungen ist der gestrichelt gezeichnete Teil beispielsweise des Kurvenzuges 4a—4 zurückzuführen. Bei ungenügender Wasserstoffionen- und Chlorionenkonzentration hydrolysieren und aggregieren sich auch diese Hydroxochloroverbindungen des sechswertigen Wolframs weiter und

¹⁾ G. JANDER u. F. BUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1929), 345.

²⁾ Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde bei der Tagung der Chemiedozenten Nordwestdeutschlands in Kiel am 23. Oktober 1929 vorgetragen sie werden demnächst veröffentlicht werden.

³⁾ Das optische Absorptionssbild einer solchen Lösung stellt auch die Kurve 4 der Fig. 2 in der vorhergehenden Veröffentlichung dar. Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 147.

gehen in die schließlich entstehenden Niederschlagsbildungen ein. Bei hinreichend großer Salzsäurekonzentration jedoch erfolgt ein Abbau der hochmolekularen Gebilde zu niedriger molekularen Hydroxochloroverbindungen, welche dann reicher an Chlorgruppen und ärmer an Hydroxylgruppen sind und denen in kalter konzentrierter Salzsäure durchaus eine gewisse Stabilität zukommt. Eine solche Verbindung hat das optische Absorptionsvermögen, wie es durch die punktiert gezeichnete Kurve 5 der Fig. 3 wiedergegeben ist.

5. Unterschiede zwischen den Para- und Metawolframatlösungen und ihre Erklärung.

Als eins der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale zwischen den Lösungen der Metawolframate und denen der anderen Wolframate wird angegeben, daß Säuren in der Kälte überhaupt nicht oder erst nach sehr langer Zeit, in der Siedehitze erst nach einiger Dauer aus Metawolframatlösungen „Wolframsäurehydrate“ ausfallen, während aus den Lösungen der Mono- und Parawolframate sofort Niederschläge abgeschieden werden. Allerdings ist ein Charakteristikum der Monowolframatlösungen, daß sie beim Versetzen mit Mineralsäure weiße Niederschläge von „Wolframsäurehydrat“ geben. Die primär gleichsam in Freiheit gesetzte, aber unbeständige Monowolframsäure ist eben unlöslich und fällt aus. Bei geeigneten Konzentrations- und Zeitbedingungen jedoch und passend gewählten Mengen von Mineralsäure reagiert sie mit den noch gelösten Anteilen Wolframat und bildet die Anionen der löslichen Para- bzw. Hexawolframate. Auflösungen der Alkaliparawolframate haben eine Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-7} bis $10^{-6.5}$. In ihnen sind nicht unerhebliche Anteile Monowolframat enthalten, wie aus der früher¹⁾ mitgeteilten Diffusionskurve hervorgeht, und diese müssen durchaus die gleichen Reaktionen veranlassen, welche den Monowolframatlösungen eigentümlich sind. Soweit vorsichtig mit Säuren versetzte Parawolframatlösungen, daß keine Monowolframatanteile mehr vorhanden sind — von $[H^+] \sim 10^{-6}$ an — verhalten sich Säuren gegenüber ebenso wie Metawolframatlösungen, d. h. sie werden erst beim Aufkochen oder in der Kälte nach längerem Stehen gefällt. In der eben besprochenen Reaktion kann man, so glauben wir, keine so großen Unterschiede zwischen gelöstem Parawolframat und Metawolframat erblicken, daß man berechtigt wäre, diesen die doppelte Molekulargröße von jenen

¹⁾ G. JANDER, D. MOJERT u. TH. ADEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 138.

zuzuschreiben. Die Reaktion steht nicht im Widerspruch zu den Darlegungen in den früheren Abschnitten.

Eine zweite Reaktion, welche viel mit dazu beigetragen hat, den Metawolframaten ein Anion zuzuschreiben, welches 12 einfache Wolframsäurereste enthält, ist das Verhalten angesäuerter Alkalimetawolframatlösungen gegenüber Äther. Schüttelt man genügend konzentrierte und mit Mineralsäure versetzte Lösungen von Metawolframaten mit Äther, so bilden sich 3 Schichten aus. Die obere ist unverbrauchter Äther, die mittlere ist die wäßrige Lösung der meisten Reaktionsteilnehmer und die untere ist eine dickölige, schwere Flüssigkeit. Sie stellt eine Anlagerungsverbindung von Metawolframsäure an Äther vor. Da nun die gleiche Reaktion¹⁾ von Heteropolysäuren von der Art der Phosphorwolframsäure, der Silicowolframsäure und Borwolframsäure gezeigt wird, also von hochmolekularen Säuren, welche im komplexen Anion jedesmal 12 Wolframsäurereste vereinigt enthalten, so hat man nicht ganz ohne Berechtigung geschlossen, daß auch die Metawolframsäure im komplexen Anion 12 Wolframsäurereste enthalten müsse. Es ist nun aber bemerkenswert, daß diese Ätherreaktion nur bei Metawolframatlösungen vor sich geht, die stark angesäuert sind. Solche Lösungen sind an sich nicht beständig. Nach kürzerer oder längerer Zeit scheiden sich aus ihnen „Wolframsäurehydrate“ aus. Schon vorhin wurde auseinandergesetzt, daß bei diesem Reaktionsverlauf sich zunächst eine unbeständige Dihexa- bzw. Dodekawolframsäure bilden müsse. Im Falle der gleichzeitigen Anwesenheit von Bor-, Kiesel- oder Phosphorsäure erfolgt auf die Dauer Stabilisierung dieses Typs durch Bildung der Heteropolysäure. Mit Äther bilden sie die erwähnten Anlagerungsverbindungen. Aber auch bei Abwesenheit von Bor-, Kiesel- oder Phosphorsäure kann, falls nur Äther allein zugegen ist, schon durch ihn die Stabilisierung der Dihexa- bzw. Dodekawolframsäure erfolgen, indem die dickölige Anlagerungsverbindung gebildet wird. Die Ätherreaktion steht also keineswegs im Gegensatz zu den Befunden, welche aussagen, daß in Alkalimetawolframatlösungen Anionen einer Hexawolframsäure — etwa $(H_3W_6O_{21})^{---}$ — vorliegen.

Auch aus der strengen Isomorphie mehrerer Metawolframate²⁾ mit einigen Borsäure-, Kieselsäure- und Phosphorsäurewolframaten hat man auf eine analoge Konstitution geschlossen und gefolgert,

¹⁾ Vgl. z. B. DRECHSEL, Ber. 20 (1887), 1454.

²⁾ COPAUX, Ann. chim. phys. [8] 17 (1909), 207.

daß das Anion der den Metawolframaten zugehörenden Säure die Reste von 12 einfachen Wolframsäuren zu einem komplexen Anion vereinigt enthalten müsse. Auch diese Schlußfolgerung scheint uns nicht zwingend. Es steht wohl kaum etwas im Wege, anzunehmen, daß in den Lösungen der Metawolframate Anionen einer Hexawolframsäure vorhanden sind, daß sich aber beim Auskristallisieren der Metawolframate eine Gruppierung der komplexen Reste zueinander einstellt, welche der in den entsprechenden Borsäure-, Kieselsäure- und Phosphorsäurewolframaten praktisch gleichkommt. Die Isomorphie erscheint uns um so erklärlicher, als wir in der vorhergehenden Arbeit zeigen konnten, daß die Bildung des Anions einer Heteropolysäure von der Art der Phosphorwolframsäure so vor sich geht, daß sich zunächst entsprechend der wachsenden Wasserstoffionenkonzentration der Lösung aus den Resten der Monowolframsäure die Anionen von Hexawolframsäure bilden, und daß erst dann zwei von diesen mit dem Rest der Phosphorsäure zu dem komplexen Heteropolysäureanion zusammentreten, daß also z. B. die Phosphorwolframsäure eine Phosphorsäure-Dihexawolframsäure, $H_7[P(W_6O_{21})_2] \cdot aq$, und nicht, wie man bisher annahm, eine Phosphorsäure-Hexapyrowolframsäure, $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot aq$, ist.

Göttingen, *Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums. 19. Dezember 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1929.

Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer.

Von B. A. LOMAKIN.

Mit 6 Figuren im Text.

In dieser Arbeit wird das Verfahren der quantitativen Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer beschrieben. Die Arbeit wurde mit einer Reihe von Legierungen mit einem Wismutgehalt von I. 25—0,000625% ausgeführt. Als Lichtquelle wurde ein Bogen des Gleichstromes zwischen Elektroden aus dem geprüften Material benutzt. Für jede Legierung wurde mit Hilfe des Koch'schen Mikrophotometers das entsprechende Verhältnis der photographischen Dichten der Wismut- und Kupferlinien ermittelt. Zum Vergleich mit den Wismutlinien wurden zu letzteren nahegelegene Kupferlinien angewandt, wobei die maximalen photographischen Schwärzungen der Kupferlinien nicht aus dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve der Platte heraustreten durften. Bei Veränderung der Expositionszeit, Stromstärke und Bogenspannung und event. Bestimmung des entsprechenden Dichteverhältnisses der Wismut- und Kupferlinien wurde bemerkt, daß die Schwankungen der Bogenspannung während des Photographierens des Spektrums die Resultate am stärksten beeinflussen. Weiter wurde die erhaltene Abhängigkeitsform zwischen dem Logarithmus des Wismutgehaltes in der Legierung und den maximalen photographischen Schwärzungen der Wismutlinien im Legierungsspektrum physikalisch begründet. Wenn die Maximalschwärzungen der Wismutlinien nicht aus dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve der Platte heraustreten, darf diese Abhängigkeit auf eine geradlinige zurückgeführt werden. Die Kurven, welche diese Abhängigkeit abbilden, sind ihrem Charakter nach den Schwärzungskurven der photographischen Platte analog, welche für das Licht verschiedener Wellenlängen der entsprechenden Spektrallinien des Wismuts erhalten sind. Unter bestimmten Bedingungen ist die mittlere quadratische Abweichung einer Beobachtung vom geradlinigen Teil der konstruierten Kurve $\pm 18\%$ gleich (in Prozenten der ermittelten Größe des Wismutgehaltes). Unter denselben Be-

dingungen, aber bei 5 mal längerer Expositionszeit, ist die mittlere quadratische Abweichung $\pm 5,5\%$ gleich. Dieser Unterschied der mittleren quadratischen Abweichungen erklärt sich dadurch, daß der längeren Expositionsdauer eine stabilere mittlere Spannung des Bogens entspricht.

Einführung.

Die Methoden der quantitativen Spektralanalyse der Legierungen gehören zu denen, mit welchen sich das Optische Laboratorium der Hauptkammer für Maße und Gewichte (Leningrad) beschäftigt. In deren Kreis gehört auch diese Arbeit.

Wismut ist ein schädlicher Zusatz zu Kupfer. Sogar bei einem Gehalt in Ordnungen von tausendsten Prozents ist die quantitative Bestimmung des Wismuts von Interesse. Hier ist daher die quantitative Spektralanalyse völlig angebracht. Wie bekannt, gehört zu ihren Vorzügen eine Ersparnis an Zeit und Material sowie große Objektivität. Als einen der Begründer der quantitativen Spektralanalyse kann man A. DE GRAMONT ansehen, welcher seine Methode auf die sogenannten „raies ultimes“ basierte. Eine neue Untersuchung über die Eigenschaften der „raies ultimes“, wobei dies Problem vom Standpunkt der modernen Physik erforscht wird, hat TR. NEGRESO¹⁾ veröffentlicht, wobei letzterer gleichzeitig eine große Literatur anführt. Der Nutzen der quantitativen Spektralanalyse in Einzelfällen bei technischen Maßanalysen ist in der Arbeit von W. F. MEGGERS C. C. KIES und F. L. STIMON²⁾ bewiesen. Endlich ist die neueste Methode der quantitativen Spektralanalyse der Legierungen durch W. GERLACH und F. SCHWEITZER³⁾ veröffentlicht worden.

1. Verfertigung von Legierungen.

Als Hauptmaterial diene (bei den Untersuchungen) elektrolytisches Kathodenkupfer. Zur Prüfung der Reinheit des Materials wurden vier elektrolytische Analysen ausgeführt. Es ergab sich folgender Gehalt an Kupfer:

- | | |
|----------|----------------------|
| 1. Probe | $99,98 \pm 0,015\%$ |
| 2. „ | $100,00 \pm 0,015$ „ |
| 3. „ | $100,00 \pm 0,015$ „ |
| 4. „ | $100,00 \pm 0,015$ „ |

¹⁾ T. NEGRESO, Journ. chim. physique **25** (1928), Nr. 2, 3, 4 u. 5.

²⁾ W. F. MEGGERS, C. C. KIES u. F. L. STIMSON, Sc. Pap. U.S.A. Bur. of Standards **18** (1922), 235.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 383; **164** (1927), 127; **173** (1928), 104; **181** (1929), 101.

Weiter wurde eine calorimetrische Prüfung (bei 10 g Gewicht) speziell auf Wismutgehalt ausgeführt, wobei das Resultat sich als negativ erwies. Sodann wurde das Kupfer mit Kupfer des Hauses A. HILGER (London) und des Bureau of Standards spektral verglichen. Beim Vergleich der Mikrogramme der Spektralteile mit den Wismutlinien ergab sich kein wesentlicher Unterschied. Die Schmelzung wurde in einem Kriptolofen in Graphittiegeln ausgeführt. Vor dem Guß wurde die Legierung stark gemischt. Die Elektroden (80 mm lang und 8 mm im Durchmesser) wurden aus der erhaltenen Legierung in einer gediegenen Stahlform geschmolzen. Die erste Legierung mußte nach Berechnung 1,26% Bi (Gewichtsprozent) enthalten; die chemische Analyse ergab dagegen bei der

1. Probe 1,25% Bi
2. „ 1,22% „

Weiter wurde aus der gegebenen Legierung durch Hinzufügung reinen Kupfers eine Legierung mit berechnetem Gehalt an Wismut von 0,5% verfertigt. Die chemische Analyse ergab folgendes:

1. Probe 0,466%
2. „ 0,482%.

Weiterhin wurde jede folgende Legierung durch Hinzufügung reinen Kupfers aus der vorangehenden erhalten. Im ganzen wurden 11 Legierungen folgender Zusammensetzung erhalten:

I 1,25	(1,24)	Gewichtsprozent	Bi
II 0,5	(0,474)	„	„
III 0,25	—	„	„
IV 0,125		„	„
V 0,05		„	„
VI 0,025		„	„
VII 0,0125		„	„
VIII 0,005		„	„
IX 0,0025		„	„
X 0,00125		„	„
XI 0,000625		„	„

II. Lichtquelle.

Anfänglich wurden als Lichtquelle Funken zwischen Elektroden aus dem geprüften Material benutzt, wobei der Schwingungskreis die Kapazität $C = 0,01$ mf. und die Selbstinduktion $L = 0,00018$ h.

betrogen. Genährt wurde der Schwingungskreis von der zweiten Wicklung eines großen Induktors, in dessen erste Wicklung der Stadtwechselstrom (50 Perioden) eingeschaltet wurde. Aber unter diesen Bedingungen waren die Wismutlinien in betreff photographischer Dichte schon beim Gehalt von 0,025% ungenügend intensiv. Beim Wachsen der Selbstinduktion bis 0,007 h. wurde eine größere relative Intensität der Wismutlinien erreicht. Das Wachsen der Kapazität bis 0,04 mf. erwies sich als unnütz. Nach Ersatz von Funken durch einen Bogen vom Gleichstrom (120 V) wurde eine viel bedeutendere relative Intensität der Wismutlinien erreicht.

III. Verfertigung der Spektrogramme.

Ein Bogen vom Gleichstrom (normal 3 Amp. 35 V) wurde unmittelbar zwischen Elektroden aus dem geprüften Material erhalten. Die Enden der Elektroden wurden kegelförmig zu 60° zugeschliffen. Als Elektrodenhalter wurde HILGER's Bogenlampe F. 4 angewandt; mittels einer Quarzlinse von 50 mm Durchmesser wurde das Bogenbild auf den Spalten des Quarzspektrographen HILGER's E 3 als Brennpunkt bezogen; während der ersten 70 Sekunden vom Moment des Bogenbrennens wurde die photographische Platte vom Licht durch eine besondere Klappe vor der photographischen Kammer des Spektrographen geschützt. Unterdessen wurde der Bogen genau auf den Brennpunkt eingestellt und das Brennen wurde stabiler. Dann wurde die Klappe beseitigt und unter normalen Bedingungen eine Exposition von 5 Sekunden Dauer ausgeführt. Zur Entwicklung diente ein Pyrogallusentwickler mit Aceton. Die Dauer der Entwicklung betrug 3 Minuten bei $t + 20^{\circ} \text{C}$; für jedes Spektrogramm wurde ein neuer Entwickler angefertigt. Alle Legierungen wurden auf eine Platte mit Hilfe der Bewegung der Kassette aufgestellt.

IV. Mikrophotometrierung der Spektrogramme.

Die Mikrophotometrierung der Spektrogramme wurde mit Hilfe eines KOCH'schen Mikrophotometers im Physikalisch-Technischen Staats-Institut (Leningrad) unter lebenswürdiger Mitwirkung des Leiters des Röntgenlaboratoriums, N. J. SELIAKOFFS ausgeführt. Auf den erhaltenen Mikrogrammen wurden die Höhen von den dem Spektrumgrund entsprechenden Punkten bis zum Maximum der Kurven gemessen. Das Verhältnis dieser Höhen wurde entsprechend dem Verhältnis der Maxima der photographischen Dichten der Spek-

trallinien angenommen. Um der Methode eine allgemeinere Bedeutung zu sichern, wurden bei der Wahl der Kupferlinien nur folgende Forderungen gestellt:

- a) Nähe zu den entsprechenden Wismutlinien;
- b) unter den genannten Bedingungen des Photographierens dürfen die Maxima der den Kupferlinien entsprechenden Schwärzungen nicht aus den geradlinigen Teilen der Schwärzungskurve der photographischen Platte heraustreten.

Zu den Arbeiten dienten folgende Wismut- und Kupferlinien:

Wismutlinien:

Bi 1 $\lambda = 2780,52$ KAISER¹⁾

Bi 2 $\lambda = 2798,70$ „

Bi 3 $\lambda = 2897,98$ „

Bi 4 $\lambda = 3067,73$ „

Kupferlinien:

Cu 1 $\lambda = 2782,5 - 83,5$ (2782,63—83,57)

Cu 2 $\lambda = 2786,5 -$ (2786,52)

Cu 3 $\lambda = 2805,7$ (2805,69)

Cu 4 $\lambda = 2911,0$ (2911,24)

Cu 5 $\lambda = 3088,1$ (3088,10)

Die Wellenlängen der Kupferlinien sind gemessen worden; in Klammern sind die Größen von EXNER und HASCHEK angeführt²⁾.

V. Ergebnisse, welche unter gleichen Bedingungen erhalten worden sind.

Es sind zwei voneinander unabhängige Spektrogramme NN 1 und 2 unter folgenden gleichen Bedingungen erhalten worden: Stromstärke $I = 3$ Amp., Bogen Spannung $V = 35$ V, Expositionsdauer $E = 5$ Sekunden. Die mikrophotographischen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt; in den Tabellen bezeichnen bedingt die Größen $\frac{\text{Bi 1''}}{\text{Cu 1}}$ die Beziehung zu den Maxima der photographischen Dichten der Spektrallinien von Bi 1 und Cu 1 usw. Auf Grund der Tabellen 1 und 2 sind die Kurven der Fig. 1 konstruiert, wo in logarithmischen Koordinaten der Abhängigkeit zwischen dem

¹⁾ Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. 1926.

²⁾ KAYSER, Handbuch der Spektroskopie 7 (1924), 1.

Tabelle 2.

Nummer der Legierungen	Bi 1 Cu 1		Bi 1 Cu 2		Bi 2 Cu 3		Bi 3 Cu 4		Bi 4 Cu 5	
	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.
I	1,60	0,204	2,92	0,465	0,861	- 0,065	—	—	—	—
II	1,43	0,155	2,39	0,378	0,610	- 0,215	—	—	—	—
III	1,10	0,041	1,92	0,283	0,329	- 0,483	—	—	—	—
IV	0,641	- 0,193	1,09	0,037	—	—	1,72	0,236	—	—
V	0,370	- 0,432	0,644	- 0,191	—	—	1,63	0,212	—	—
VI	0,221	- 0,656	0,375	- 0,426	—	—	1,18	0,072	—	—
VII	0,125	- 0,903	0,217	- 0,663	—	—	0,813	- 0,090	1,78	0,250
VIII	—	—	—	—	—	—	0,535	- 0,272	1,31	0,117
IX	—	—	—	—	—	—	0,309	- 0,510	1,22	0,086
X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XI	—	—	—	—	—	—	—	—	0,492	- 0,308

In Tabelle 3 sind in der ersten Spalte links die Größen $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$, welche der konstruierten Kurve entsprechen, angeführt. In den folgenden 2 Spalten sind die Größen der Abweichung des Wismutgehaltes (in Hundertsteln der ermittelten Größe) angeführt, welche durch die Abweichung der im Resultate des Experimentes erhaltenen Punkte von den Punkten der konstruierten Kurve (die Berechnung $\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}$) entstehen. Unter diesen Bedingungen ist die mittlere quadratische Abweichung einer Beobachtung von einem geradlinigen Teile der konstruierten Kurve

$$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}; \quad \frac{\text{Bi 2}}{\text{Cu 3}}; \quad \frac{\text{Bi 3}}{\text{Cu 4}}; \quad \frac{\text{Bi 4}}{\text{Cu 5}};$$

der Größe $\pm 21\%$ ($19,9\%$) für das Spektrogramm Nr. 1 und entsprechend $\pm 16,4\%$ ($17,5\%$) für das Spektrogramm Nr. 11 gleich. In den Klammern sind die mittleren quadratischen Abweichungen für nicht geradlinige Teile, sondern für alle Kurven angeführt.

Links sind in der Tabelle 4 die Größen von $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$, $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$ und $\frac{\text{Cu 1}}{\text{Cu 2}}$, welche beim Mikrophotographieren der 11 Spektrogramme der Legierung Nr. V unter denselben Bedingungen ($I = 3$ Amp., $V = 35$ V, $E = 5$ Sekunden) erhalten worden sind, angeführt. Der rechte Teil der Tabelle 4 ist der Tabelle 3 analog aufgebaut.

Tabelle 3.

Nummer der Legierung	Bi 1			Bi 1			Bi 2			Bi 3			Bi 4		
	Bi 1 Cu 1	I %	II %	Bi 1 Cu 2	I %	II %	Bi 2 Cu 3	I %	II %	Bi 3 Cu 4	I %	II %	Bi 4 Cu 5	I %	II %
I Bi 1,25%	1,65	+ 8,0	- 15	3,14	+ 17	- 19	0,92	+ 10	- 10	—	—	—	—	—	—
II Bi 0,5%	1,39	- 15	+ 20	2,35	- 5,0	+ 10	0,515	- 15	+ 30	—	—	—	—	—	—
III Bi 0,25%	1,00	- 16	+ 18	1,72	- 16	+ 20	0,328	- 2,0	0,0	—	—	—	—	—	—
IV Bi 0,125%	0,645	+ 32	- 0,0	1,10	+ 36	0,0	—	—	—	1,72	0,0	0,0	—	—	—
V Bi 0,05%	0,363	- 10	+ 4,0	0,613	- 8,0	+ 9,0	—	—	—	1,58	- 23	+ 36	—	—	—
VI Bi 0,025%	0,235	- 28,5	- 8,0	0,391	- 6,0	- 13	—	—	—	1,25	+ 12	- 9	—	—	—
VII Bi 0,0125%	0,152	+ 39	- 25	0,251	+ 48	- 19,6	—	—	—	0,85	+ 4,0	- 8,0	1,72	- 16,8	+ 22
VIII Bi 0,005%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,505	+ 22	+ 14	1,43	- 12	- 32
IX Bi 0,0025%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,338	- 12	- 12	1,24	+ 20	- 6
X Bi 0,00125%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,226	+ 40	—	1,08	+ 0,0	—
XI Bi 0,000625%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	± 24	± 15,4	—	± 24,7	± 14,6	—	± 10,5	± 18,3	—	± 20,4	± 17,2	—	± 14,4	± 22,7

Tabelle 4.

Ordnungs- nummer	$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$		$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$		$\frac{\text{Cu 1}}{\text{Cu 2}}$		$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$		$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$	
	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Mittel- verh.	Ab- weich. ‰ Bi	Mittel- verh.	Ab- weich. ‰ Bi
1	0,346	- 0,461	0,583	- 0,166	1,69	0,229	0,304	+ 24	0,530	+ 20
2	0,364	- 0,439	0,615	- 0,211	1,70	0,231	0,304	+ 33	0,530	+ 26
3	0,344	- 0,463	0,577	- 0,239	1,67	0,223	0,304	+ 23	0,530	+ 18
4	0,328	- 0,484	0,669	- 0,175	2,04	0,310	0,304	+ 13	0,530	+ 44
5	0,271	- 0,567	0,489	- 0,311	1,81	0,258	0,304	- 17	0,530	- 11
6	0,271	- 0,567	0,432	- 0,364	1,60	0,204	0,304	- 17	0,530	- 27
7	0,261	- 0,583	0,488	- 0,312	1,87	0,272	0,304	- 22	0,530	- 11
8	0,231	- 0,636	0,432	- 0,364	1,86	0,270	0,304	- 35	0,530	- 27
9	0,337	- 0,472	0,608	- 0,216	1,81	0,258	0,304	+ 18	0,530	+ 26
10	0,282	- 0,550	0,440	- 0,356	1,56	0,193	0,304	- 11	0,530	- 25
11	0,310	- 0,491	0,495	- 0,305	1,60	0,204	0,304	+ 4	0,530	- 9
Mittel	0,304	- 0,517	0,530	- 0,276	1,75	0,243		$\pm 21,6$		$\pm 24,2$

VI. Wirkung der Expositionszeit.

Das Spektrogramm Nr. III ist unter folgenden Bedingungen photographiert: $I = 3$ Amp., $V = 35$ V, $E = 25$ Sekunden, d. h. die Expositionsdauer ist 5mal vergrößert. Die mikrophotographischen Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt, und es sind auch die entsprechenden Kurven konstruiert, Fig. 3, wobei die Kurven der Fig. 1 punktiert dargestellt sind. Auf Grund letzterer Kurven ist

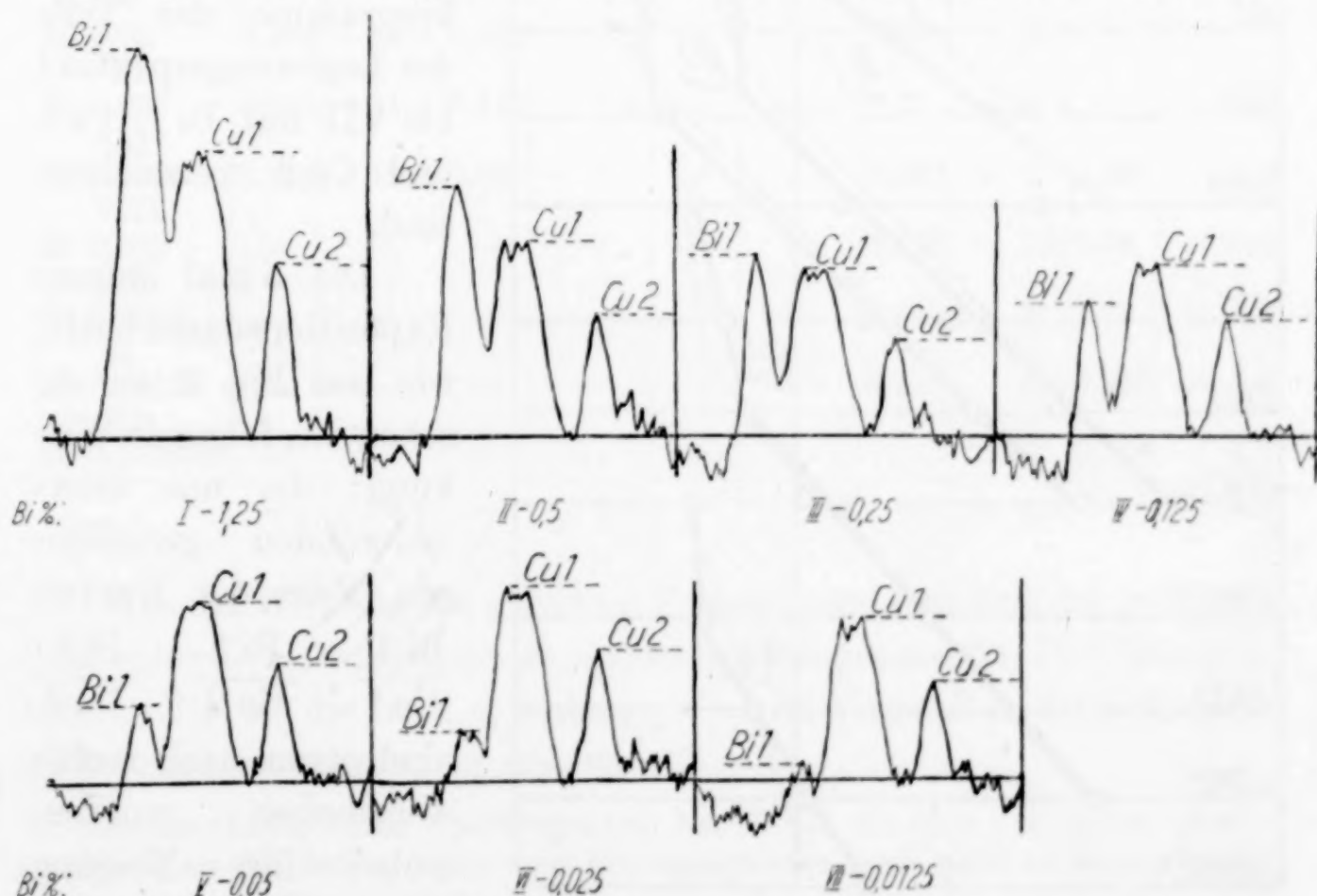


Fig. 2. Cu + Bi (‰).

Tabelle 5.

Nr. der Legierung	$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$		$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$		$\frac{\text{Bi 2}}{\text{Cu 3}}$		$\frac{\text{Bi 3}}{\text{Cu 4}}$		$\frac{\text{Bi 4}}{\text{Cu 5}}$	
	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.
I	1,37	0,138	2,27	0,356	1,44	0,158	—	—	—	—
II	1,32	0,121	2,11	0,324	0,623	- 0,205	—	—	—	—
III	1,10	0,041	1,9	0,279	0,377	- 0,424	—	—	—	—
IV	0,793	- 0,101	1,15	0,061	0,300	- 0,523	1,65	0,218	—	—
V	0,463	- 0,334	0,707	- 0,151	—	—	1,42	0,152	—	—
VI	0,274	- 0,562	0,410	- 0,387	—	—	1,27	0,104	—	—
VII	0,146	- 0,836	0,243	- 0,614	—	—	0,970	- 0,013	1,68	0,225
VIII	—	—	—	—	—	—	0,515	- 0,288	1,57	0,196
IX	—	—	—	—	—	—	0,355	- 0,450	1,24	0,093
X	—	—	—	—	—	—	0,220	- 0,656	0,957	- 0,019
XI	—	—	—	—	—	—	—	—	0,714	- 0,154

Tabelle 6 der Tabelle 3 analog ausgeführt. Aber die mittlere quadratische Abweichung ist nur für die geradlinigen Teile der Kurven $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$, $\frac{\text{Bi 2}}{\text{Cu 3}}$, $\frac{\text{Bi 3}}{\text{Cu 4}}$ und $\frac{\text{Bi 4}}{\text{Cu 5}}$ berechnet. Die Dichteveränderung der

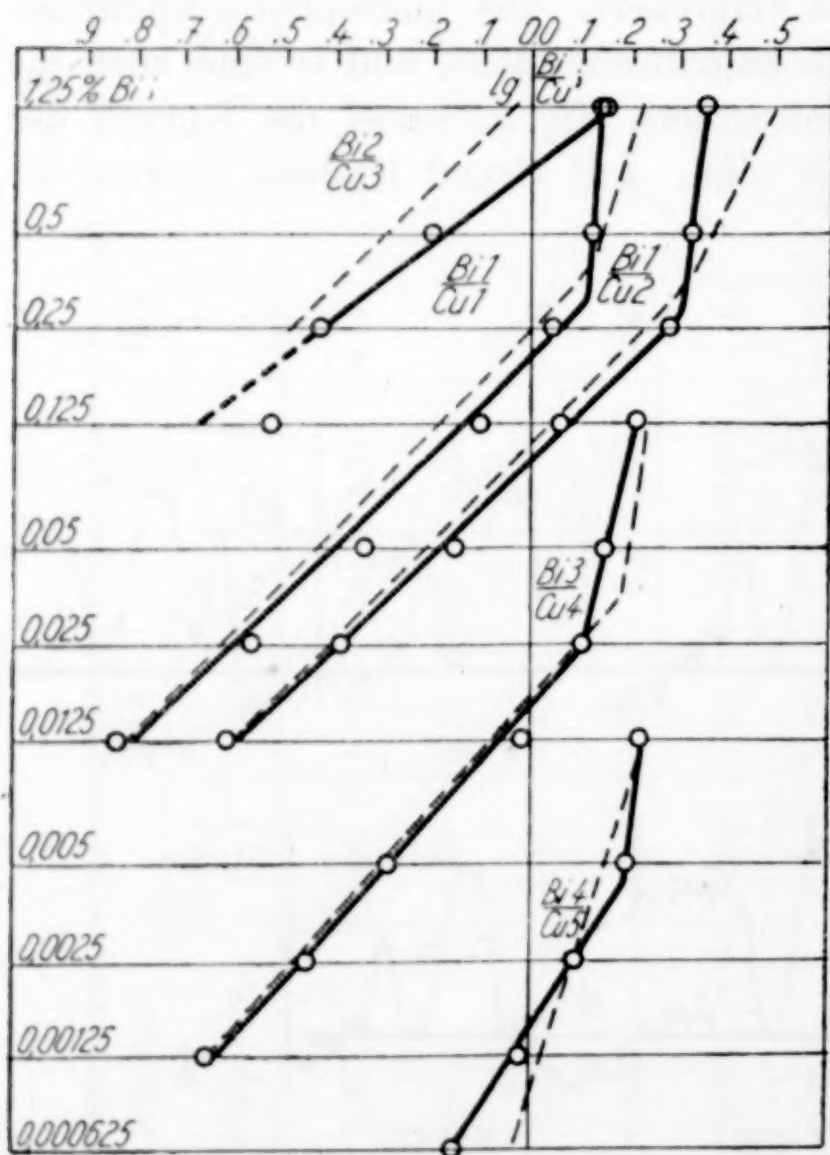


Fig. 3. Spektrogramm III.

Wismutlinien, vom Wismutprozentgehalt in der Legierung bedingt, zeigt Fig. 2, wo die Mikrogramme der Teile der Legierungsspektren I bis VII mit Bi 1, Cu 1 und Cu 2 verzeichnet sind.

Die 5 mal längere Expositionsdauer hatte, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, folgende Wirkung: die uns interessierenden geradlinigen Teile der Kurven $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$, $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$, $\frac{\text{Bi 3}}{\text{Cu 4}}$ sind etwas nach rechts verschoben worden, wobei ihre Neigung praktisch dieselbe blieb.

Der wahrscheinliche Grund dieser Verschiebung ist wohl darin zu suchen, daß bei der gegebenen Expositionsdauer die Dichten der Kupferlinien Cu 1, Cu 2 und Cu 4 nicht mehr ganz dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve der photographischen Platte entsprechen. Viel bedeutender sind die Kurven $\frac{\text{Bi 2}}{\text{Cu 3}}$ und $\frac{\text{Bi 4}}{\text{Cu 5}}$ verschoben. Außerdem ist aus den Kurven der Fig. 3 und Tabelle 6 zu ersehen, daß als Ergebnis der größeren Expositionsdauer die mittlere quadratische Abweichung der Punkte von den Punkten der konstruierten Kurven wesentlich kleiner geworden ist, nämlich um 5,5%.

Tabelle 6.

Nr. der Legierung (%)	Bi 1			Bi 1			Bi 2			Bi 3			Bi 4		
	Bi 1	Cu 1	Abweich. in % vom Bi-Gehalt	Bi 1	Cu 2	Abweich. in % vom Bi-Gehalt	Bi 2	Cu 3	Abweich. in % vom Bi-Gehalt	Bi 3	Cu 4	Abweich. in % vom Bi-Gehalt	Bi 4	Cu 5	Abweich. in % vom Bi-Gehalt
I Bi 1,25	1,37		0,0	2,27		0,0	1,45		0,0	—	—	—	—	—	—
II Bi 0,5	1,32		0,0	2,11		0,0	0,683	— 10		—	—	—	—	—	—
III Bi 0,25	1,19	— 10		1,9		0,0	0,380		0,0	—	—	—	—	—	—
IV Bi 0,125	0,75	— 9,7		1,2	— 5,6		0,212	—		1,66		0,0	—	—	—
V Bi 0,05	0,405	+ 24,0		0,650	+ 14		—	—		1,43		0,0	—	—	—
VI Bi 0,025	0,254	+ 11,8		0,410		0,0	—	—		1,27		0,0	—	—	—
VII Bi 0,0125	0,160	— 11,5		0,260	— 8		—	—		0,930	+ 8	1,69		0,0	
VIII Bi 0,005	—	—		—	—		—	—		0,526	— 3,0	1,58		0,0	
IX Bi 0,0025	—	—		—	—		—	—		0,345	+ 5	1,22	+ 4,0		
X Bi 0,00125	—	—		—	—		—	—		0,225		0,0	0,940	+ 7,0	
XI Bi 0,000625	—	—		—	—		—	—		—	—		0,725	— 2,5	
	—	± 14,4		—	± 6,9		—	± 3,2		—	± 4,4		—	± 4,2	

Was die Wirkung der größeren Expositionsdauer und der größeren Spaltenbreite anbetrifft, so ist sie aus Spektrogramm Nr. IV (Tabelle 7, Kurven Fig. 5), die bei $I = 3$ Amp., $V = 35$ V und $E = 60$ Sekunden photographiert wurde, zu ersehen.

Anmerkung: Das Spektrogramm Nr. IV ist als eins der ersten photographiert, als die Bedingungen zum Photographieren noch nicht so streng fixiert waren, wie es später geschah.

Tabelle 7.

Nr. der Le- gierung	Bi 1 Cu 1		Bi 1 Cu 2		Bi 3 Cu 4		Bi 4 Cu 5	
	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verhältnis	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verhältnis	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verhältnis	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verhältnis
II	1,23	0,090	1,78	0,250	—	—	—	—
III	1,08	0,033	1,60	0,204	—	—	—	—
IV	0,764	— 0,117	1,15	0,061	1,73	0,238	—	—
V	0,485	— 0,314	0,689	— 0,162	1,40	0,146	—	—
VI	0,299	— 0,524	0,412	— 0,385	1,15	0,061	—	—
VII	0,201	— 0,696	0,30	— 0,523	0,960	0,018	1,65	0,218
VIII	—	—	—	—	0,551	— 0,259	1,45	0,161
IX	—	—	—	—	0,329	— 0,483	—	—
X	—	—	—	—	0,270	— 0,569	0,690	— 0,161
XI	—	—	—	—	—	—	0,450	— 0,347

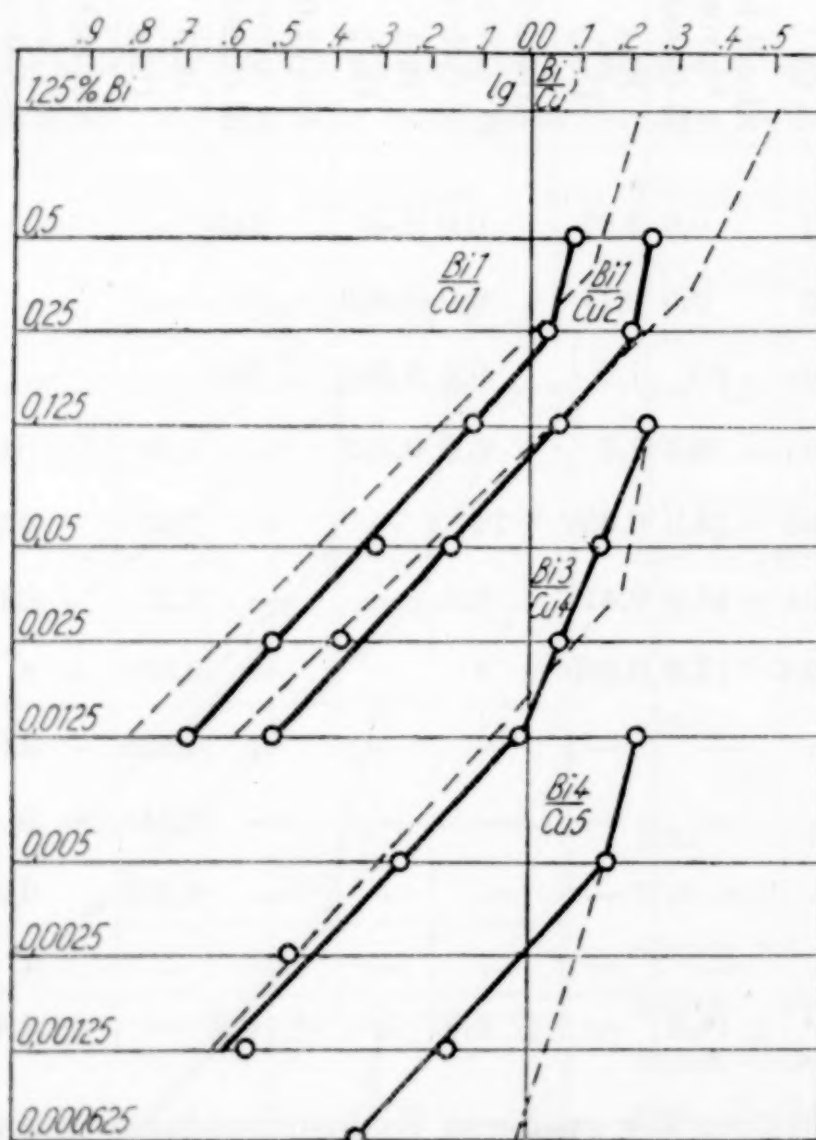


Fig. 4. Spektrogramm IV.

VII. Wirkung der Stromstärke des Bogens.

Das Spektrogramm Nr. V ist unter folgenden Bedingungen photographiert: $I = 6$ Amp., $V = 35$ V und $E = 5$ Sekunden. Die

Tabelle 8.

Nummer der Legie- rung	Bi I Cu I				Bi I Cu 2				Bi 2 Cu 3		Bi 3 Cu 4				Bi 4 Cu 5	
	V		VI		V		VI		V		V		VI		V	
	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.	Ver- hält- nis	Loga- rithm. Verh.
I	1,33	0,124	1,36	0,134	2,26	0,354	2,15	0,332	1,21	0,083	—	—	—	—	—	—
II	1,23	0,090	1,29	0,111	2,02	0,305	2,12	0,326	0,80	— 0,097	—	—	—	—	—	—
III	1,12	0,049	1,12	0,049	1,80	0,255	1,79	0,253	0,384	— 0,416	—	—	—	—	—	—
IV	0,876	— 0,057	0,819	— 0,087	1,40	0,146	1,18	0,072	0,183	— 0,737	1,66	0,220	0,176	—	—	—
V	0,363	— 0,440	0,416	— 0,381	0,660	— 0,178	0,649	0,188	—	—	1,36	0,134	0,127	—	—	—
VI	0,356	— 0,448	0,208	— 0,682	0,570	— 0,244	0,309	0,510	—	—	1,46	0,164	0,124	—	—	—
VII	0,171	— 0,767	0,174	— 0,759	0,283	— 0,848	0,250	0,602	—	—	1,00	0,00	0,033	0,033	1,79	0,253
VIII	—	—	—	—	—	—	—	—	0,773	—	0,773	— 0,112	0,626	— 0,203	1,76	0,246
IX	—	—	—	—	—	—	—	—	0,326	—	0,326	— 0,487	0,636	— 0,197	1,18	0,072
X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,177	— 0,752	0,750	— 0,125

Stromstärke ist 2mal vergrößert. Für die Kurven $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$, $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$, $\frac{\text{Bi 3}}{\text{Cu 4}}$ sind ergänzende Punkte nach Spektrogramm Nr. VI erhalten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt, die Kurven auf Fig. 5 abgebildet. Wie zu ersehen ist, sind die geradlinigen Teile der Kurven

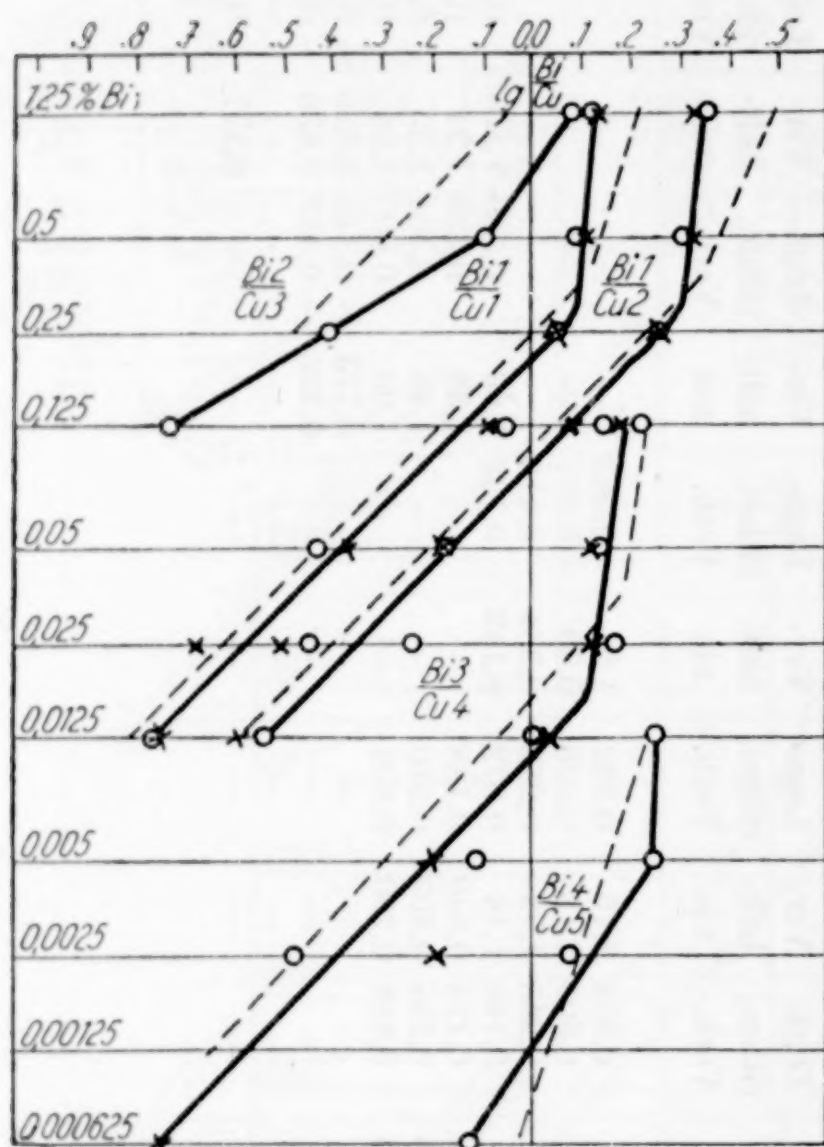


Fig. 5. Spektrogramm V und VI.

$$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}; \frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}; \frac{\text{Bi 3}}{\text{Cu 4}}$$

etwas nach rechts gerückt, ohne die Neigung zu ändern. Wie im Falle längerer Expositionszeit (Fig. 3) sind die Kurven

$$\frac{\text{Bi 2}}{\text{Cu 3}} \text{ und } \frac{\text{Bi 4}}{\text{Cu 5}}$$

mehr verändert; dank der verhältnismäßig größeren Stromdichte brennen die zu 60° zugespitzten Elektrodenenden ziemlich schnell ab, was die bedeutenden Ablenkungen einzelner Punkte zum Teil erklären kann (vgl. die Wirkung der Spannung).

VIII. Wirkung der Bogenspannung.

Das Spektrogramm Nr. XII ist unter folgenden Bedingungen photographiert: $I = 3$ Amp., $V = 50$ V, $E = 5$ Sekunden, Tabelle 9, Kurven Fig. 6. Dieses Wachsen der Bogenspannung von 35—50 V (43%) ergab bei konstanter Stromstärke folgendes: Die Intensität der Kupferlinien (Cu 1, Cu 2, Cu 4 und Cu 5) ist sehr gesunken. Die Wismutlinie Bi 2 ist im Spektrum unbemerkt. Die Intensität der anderen Wismutlinien ist auch gesunken, aber weniger als die der Kupferlinien. Die Kurven der Fig. 6 sind bedeutend verschoben.

Tabelle 9.

Nr. der Legierungen	Bi 1 Cu 1		Bi 1 Cu 2		Bi 3 Cu 4		Bi 4 Cu 5	
	Verhältnis	Logarithm. Verhältnis	Verhältnis	Logarithm. Verhältnis	Verhältnis	Logarithm. Verhältnis	Verhältnis	Logarithm. Verhältnis
I	3,25	0,512	3,69	0,567	—	—	—	—
II	2,46	0,391	3,38	0,529	—	—	—	—
III	1,2	0,079	1,50	0,176	—	—	—	—
IV	0,81	— 0,191	0,957	— 0,019	4,24	0,627	—	—
V	0,449	— 0,348	0,625	— 0,204	3,05	0,484	—	—
VI	—	—	—	—	1,91	0,281	—	—
VII	—	—	—	—	1,13	0,053	7,38	0,868
VIII	—	—	—	—	0,956	— 0,019	7,0	0,845
IX	—	—	—	—	0,525	— 0,280	3,02	0,480
X	—	—	—	—	—	—	—	—
XI	—	—	—	—	—	—	2,0	0,301

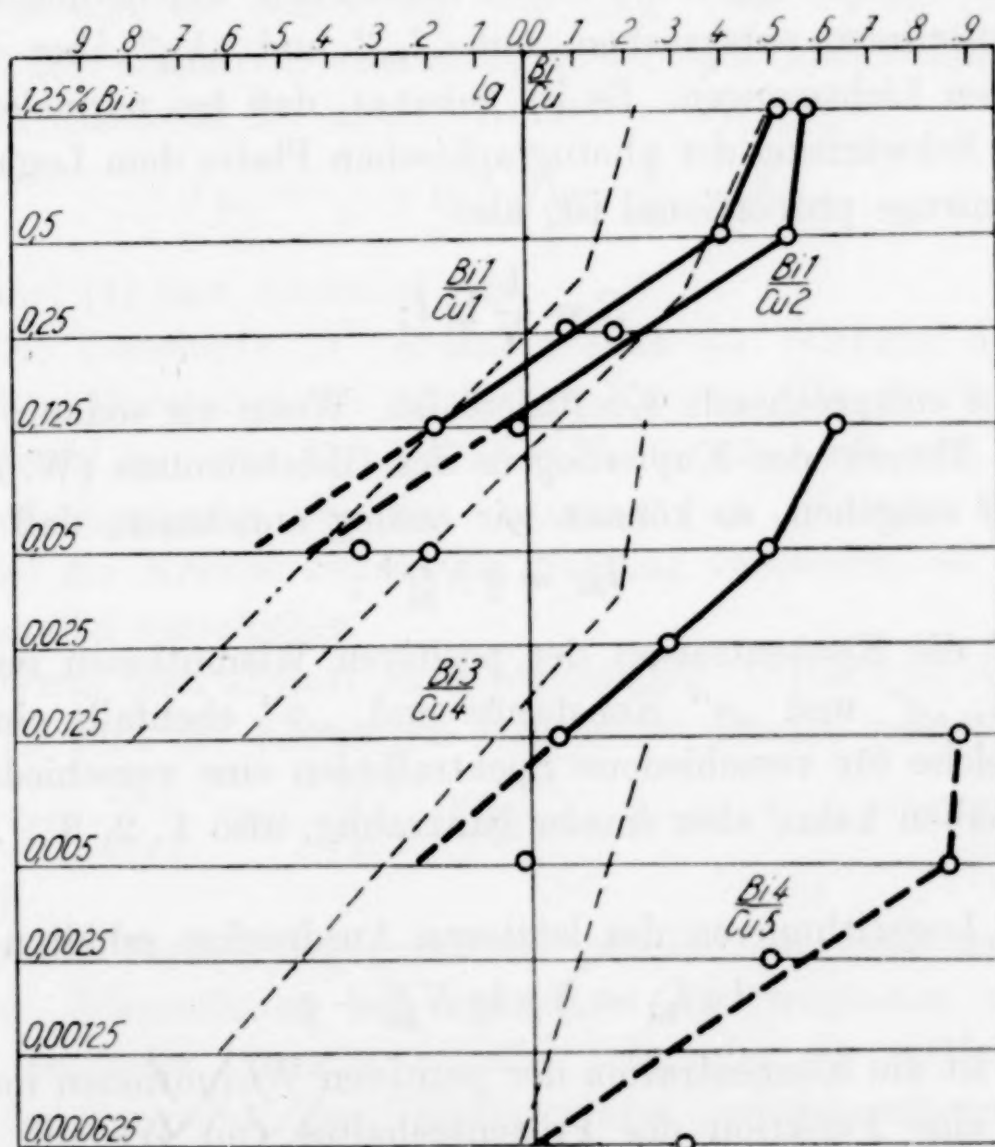


Fig. 6. Spektrogramm VII.

Ergebnisse.

Die Betrachtung der erhaltenen Kurven führt uns zu dem Schluß, daß zwischen dem Logarithmus des Prozentgehaltes von Wismut in der Legierung und den Maximalschwärzungen der photographischen

Platte, welche den Wismutlinien entsprechen, eine Abhängigkeit besteht, die man als geradlinig ansehen kann, wenn die betreffenden Schwärzungen nicht aus dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve der Platte hinausgehen. Diese Ergebnisse können folgendermaßen erklärt werden.

Bei Gebrauch des KOCH'schen Mikrophotometers erhalten wir Ablenkungen „ C “ des Einfadenelektrometers, welche den maximalen photographischen Dichten „ D “ der Spektrallinien entsprechen, d. h. $C = K D$; wo „ K “ den Koeffizienten darstellt. (Als Anfangslage des Elektrometerfadens galt in jedem Falle die der Dichte des Spektrumgrundes entsprechende Lage.) Wie bekannt, wird der Logarithmus der Dichte der photographischen Platte — Schwärzung derselben genannt, also $\lg D = S$; weiter werden wir mit „ S_{Bi} “ und „ S_{Cu} “ die maximalen Schwärzungen der Platte bezeichnen, welche den Wismut- bzw. Kupferlinien entsprechen, mit „ l_{Bi} “ und „ l_{Cu} “ aber die entsprechenden Lichtmengen. Es ist bekannt, daß bei normaler Exposition die Schwärzung der photographischen Platte dem Logarithmus der Lichtmenge proportional ist, also

$$S = \frac{1}{b} \lg l;$$

wo „ b “ der entsprechende Koeffizient ist. Wenn wir sodann von der modernen Theorie des Kupferbogens des Gleichstromes (W. B. NOTTINGHAM¹⁾) ausgehen, so können wir analog annehmen, daß

$$l_{\text{Bi}} = q N_{\text{Bi}}^{ap+};$$

wo „ N_{Bi}^{+} “ die Konzentration der positiven Wismutionen im Bogen bezeichnet, „ q “ und „ a “ Konstante sind, „ p “ ebenfalls eine Konstante, welche für verschiedene Spektrallinien eine verschiedene Bedeutung haben kann, aber immer ganzzahlig, also 1, 2, 3 . . . usw. gleich ist.

Beim Logarithmieren des letzteren Ausdruckes erhalten wir

$$\lg l_{\text{Bi}} = a p \lg N_{\text{Bi}}^{+} + q \quad (1)$$

außerdem ist die Konzentration der positiven Wismutionen im Bogen zweifellos eine Funktion des Prozentgehaltes von Wismut „ G “ in der Legierung $N_{\text{Bi}}^{+} = f(G)$.

Nach entsprechenden Umbildungen erhalten wir aus Gleichung (1)

$$b \cdot S_{\text{Bi}} = a p_{\text{Bi}} \lg f(G) + q \quad (2)$$

¹⁾ W. B. NOTTINGHAM, J. of the Franklin Institute, 207 (1929), Nr. 3, S. 299.

Diese Formel drückt die obenerwähnte geradlinige Abhängigkeit aus. Doch bedienten wir uns bei der Kurvenkonstruktion nicht der photographischen Dichten der Wismutlinien, sondern der Verhältnisse derselben zu den Dichten der Kupferlinien. Bilden wir deshalb die Formel (2) noch weiter um. Als Ergebnis der Mikrophotometrierung erhalten wir:

$$C_{\text{Bi}} = K D_{\text{Bi}}; \quad C_{\text{Cu}} = K D_{\text{Cu}}.$$

Logarithmieren wir jetzt das Verhältnis dieser Größen:

$$\lg \frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Cu}}} = \lg C_{\text{Bi}} - \lg C_{\text{Cu}} + \lg K - \lg K = S_{\text{Bi}} - S_{\text{Cu}};$$

wenn wir letztere Differenz $S_{\text{Bi}} - S_{\text{Cu}}$ durch

$$S_{\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}} \quad (3)$$

bezeichnen und die Bedeutung von „ S_{Bi} “ aus Formel (2) in den Ausdruck (3) einführen, so erhalten wir den endgültigen mathematischen Ausdruck für unsere Kurven:

$$S_{\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}} = \frac{a}{b} p \lg f(G) + \frac{q}{b} - S_{\text{Cu}}. \quad (4)$$

Formel (4) sagt folgendes aus:

a) Die Konstante „ b “ charakterisiert die Wirkung der photographischen Platte auf die erhaltenen Kurven. Die Größe von „ b “ hängt sowohl von der Qualität der Platte, als auch von den Entwicklungsbedingungen ab. Bei Änderung von „ b “ kann der geradlinige Teil der Kurven sowohl die Neigung verändern, als auch sich selbst parallel verschieben.

b) Wenn man anstatt einer bestimmten Kupferlinie eine andere nimmt, so wird die Kurve nur sich selbst parallel verschoben (vgl. die Kurven $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$ und $\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$ Figg. 1, 2, 4, 5, 6 ebenso wie Tabelle 10).

Dieselbe Formel zeigt, daß die geradlinigen Teile der für verschiedene Wismutlinien auf demselben Spektrogramm erhaltenen Kurven entweder einander parallel sein oder ein vielfaches Verhältnis der Tangenten der Neigungswinkel besitzen müssen.

Wirklich, nehmen wir die Größe $S_{\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}}$ für zwei Wismutlinien:

$$S'_{\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}} = \frac{a}{b} p' \lg f(G) + \frac{q}{b} - S_{\text{Cu}}^{\text{I}}, \quad (a)$$

$$S''_{\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}} = \frac{a}{b} p'' \lg f(G) + \frac{q}{b} - S_{\text{Cu}}^{\text{II}}. \quad (b)$$

Differenzieren wir beide Ausdrücke, dividieren wir sie und kürzen:

$$\frac{dS'_{\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}}}{dS''_{\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}}} = \frac{p'}{p''} = \frac{\text{tg } \alpha'}{\text{tg } \alpha^2}, \quad (5)$$

wo „ α “ den Neigungswinkel der geradlinigen Teile der Kurve bezeichnet.

Weiter gibt Tabelle 10 die Tangenten „ $\text{tg } \alpha$ “ der erhaltenen Kurven.

Tabelle 10.

Nr. der Spektrogramme	$\text{tg } \alpha_1$	$\text{tg } \alpha_1$	$\text{tg } \alpha_2$	$\text{tg } \alpha_3$	$\text{tg } \alpha_4$
	$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 1}}$	$\frac{\text{Bi 1}}{\text{Cu 2}}$	$\frac{\text{Bi 2}}{\text{Cu 3}}$	$\frac{\text{Bi 3}}{\text{Cu 4}}$	$\frac{\text{Bi 4}}{\text{Cu 5}}$
I + II	1,24	1,27	1,27	1,14	0,406
III	1,33	1,33	1,67	1,27	0,760
IV	0,895	0,920	—	0,980	0,875
V + VI	0,985	1,00	1,71	0,926	0,652
Mittel	1,11	1,13	1,55	1,08	0,673

Wenn man den allgemeinen Faktor $\sim 0,55$ eliminiert, so erhält man:

$$\frac{\text{tg } \alpha'}{\text{tg } \alpha_2} = \frac{2,04}{2,82} = \sim \frac{2}{3}; \quad \frac{\text{tg } \alpha'}{\text{tg } \alpha_3} = \frac{2,04}{1,97} = \sim \frac{2}{2};$$

$$\frac{\text{tg } \alpha'}{\text{tg } \alpha_4} = \frac{2,04}{1,22} = \sim \frac{2}{1};$$

Am genauesten ist das Verhältnis von $\frac{\text{tg } \alpha'}{\text{tg } \alpha_3} =$; was die Verhältnisse $\frac{\text{tg } \alpha'}{\text{tg } \alpha_2}$ und $\frac{\text{tg } \alpha'}{\text{tg } \alpha_4}$ betrifft, so sind sie infolge der verhältnismäßig kleinen Anzahl von Punkten und ihrer bedeutenden Entfernung voneinander ungenau.

Oben wurde der Fall analysiert, wenn die Schwärzungen der Spektrallinien dem geradlinigen Teile der Schwärzungskurve der Platte entsprachen, d. h. die Exposition normal war. Jetzt einige Worte über Unter- und Überexposition. Wie bekannt, kann man im Falle der Unterexpositionen mit gewisser Annäherung annehmen, daß die Schwärzung der Platte der Lichtmenge proportional ist, d. h. $l = b S$. Wie aber schon bekannt, ist $l_{\text{Bi}} = q N_{\text{Bi}}^{ap+}$ und $N^+ = f(G)$. Also ist

$$S_{\text{Bi}} = \frac{q}{b} f(G)^{ap};$$

d. h. im Falle von Unterexpositionen kann zwischen der Schwärzung der Wismutlinien und dem Prozentgehalt von Wismut in der Legierung keine geradlinige Abhängigkeit beobachtet werden. Bei einigen von unseren Kurven konnte Unterexposition eine größere Verschiebung der Punkte am unteren Ende zur Folge haben. Im Falle von Überexposition kann zwischen der Schwärzung der Platte und der Lichtmenge keine gesetzmäßige Abhängigkeit aufgestellt werden. Bei den erhaltenen Kurven führt Überexposition zur starken Ablenkung der oberen Teile. Also sind unter verschiedenen Bedingungen die erhaltenen Kurven (Fig. 1, 3, 4, 5, 6) den Schwärzungskurven der photographischen Platten analog, welche für das Licht verschiedener Wellenlängen der entsprechenden Spektrallinien des Wismuts erhalten worden sind.

Jetzt beschäftigen wir uns mit der Frage, inwieweit die beim Photographieren gewöhnlichen Schwankungen der Expositionszeit der Stromstärke und der Spannung die Konstanz der Ergebnisse beeinflussen kann. Auch zu diesem Zwecke fügen wir noch Tabelle 11 hinzu, wo die Veränderung des Verhältnisses (Mittel aus 7 Beobachtungen) zweier Kupferlinien $\frac{\text{Cu 1}}{\text{Cu 2}}$, wie sie von der Exposition, Stromstärke und Spannung bestimmt wird, zusammengestellt sind. Die Tabellen sind mit Hilfe der Spektrogramme Nr. I, II, III, IV, V, VI und VII zusammengestellt.

Tabelle 11.

Nr. der Legierungen	Verhältnis $\frac{\text{Cu 1}}{\text{Cu 2}}$						
	Spektro- gr. I	Spektro- gr. II	Spektro- gr. III	Spektro- gr. IV	Spektro- gr. V	Spektro- gr. VI	Spektro- gr. VII
	Normale Bedingungen		$E =$ 25 Sek.	$E =$ 60 Sek.	$J =$ 6 Amp.	$J =$ 6 Amp.	$V = 50$
I	1,95	1,83	1,66	—	1,70	1,58	1,13
II	1,72	1,66	1,61	1,45	1,65	1,64	1,38
III	1,70	1,75	1,75	1,48	1,62	1,59	1,25
IV	1,74	1,70	1,45	1,51	1,59	1,45	1,28
V	1,70	1,75	1,53	1,43	1,56	1,56	1,40
VI	1,89	1,70	1,50	1,39	1,60	1,49	1,12
VII	1,73	1,74	1,67	1,49	1,66	1,44	1,55
Mittel	1,78	1,73	1,60	1,45	1,63	1,54	1,30
	100%		91,5%	83,0%	93,0%	88,0%	74,5%

Wirkung der Expositionszeit. Die Kurven (Fig. 2) zeigen, daß bei 5 mal längerer Dauer der Exposition nur eine unbedeutende Verschiebung stattfindet. Deshalb kann man annehmen, daß die

beim Photographieren mögliche Schwankung der Expositionszeit die Ergebnisse nicht bedeutend beeinflussen kann.

Wirkung der Stromstärke und Bogenspannung. Auf Grund der oben angeführten Theorie NOTTINGHAM's ziehen wir vorläufig folgenden Schluß:

Nehmen wir den Fall zweier Kupferlinien, welchen die maximalen Schwärzungen S'_{Cu} und S''_{Cu} entsprechen. Dann ist

$$S'_{\text{Cu}} = \frac{a}{b} p' \lg N^+ + \frac{q}{b};$$

$$S''_{\text{Cu}} = \frac{a}{b} p'' \lg N^+ + \frac{q}{b};$$

also ist

$$S'_{\text{Cu}} - S''_{\text{Cu}} = \frac{a}{b} \lg N^+ (p' - p'');$$

d. h. die Differenz der Schwärzungen zweier Kupferlinien ist eine Funktion der Konzentration der positiven Kupferlinien im Bogen. Deshalb wird jede Erscheinung, welche auf die Konzentration der positiven Ionen im Bogen wirkt, die Differenz der Schwärzungen der beiden Kupferlinien beeinflussen. Zweifellos wird Gesagtes in irgendeiner Form für die Differenz der Schwärzungen der Wismut- und Kupferlinien gelten.

Wenn wir jetzt zu der Frage der Wirkung der Schwankungen der Stromstärke auf die Konstante des Verhältnisses $\frac{„\text{Bi}”}{\text{Cu}”}$ zurückkehren, so muß zuerst daran erinnert werden, daß, wie oben schon gezeigt worden ist, das Wachsen der Stromstärke von 3 bis 6 Amp. bei konstanter Spannung eine Verschiebung der Kurven zur Folge haben, Fig. 7.

Diese Verschiebung der Kurven kann ebenso wie im Falle der längeren Expositionsdauer zum großen Teil dadurch erklärt werden, daß die Schwärzungen der Kupferlinien nicht ganz dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve entsprechen. Deshalb werden auch die beim Photographieren üblichen Schwankungen der Stromstärke kaum die Konstanz der Ergebnisse beeinflussen. Was die Veränderung der Spannung anbetrifft, so wurde gezeigt, daß beim Wachsen der Spannung von 35—50 V die Intensität der Wismut- und Kupferlinien stark abnahm. Die starken Verschiebungen der Kurven auf der Fig. 6 zeigen eine bedeutende Veränderung der Differenzen der Schwärzungen der Spektrallinien, wobei letztere schon schwerer

durch die Schwärzungsgesetze der Platte erklärt werden können. Man kann in diesem Falle als wirklichen Grund der Änderung der Schwärzungsdifferenzen die Konzentrationsänderung positiver Ionen im Bogen gelten lassen.

Bei Spektralphotographie treten gewöhnlich Spannungsschwankungen von ± 3 V auf, was im ganzen $\frac{3 \cdot 100}{35} = \pm 8,6\%$ von der allgemeinen Bogenspannung beträgt, wobei die Spannungsschwankung durch die Veränderung des Abstandes zwischen den Elektroden infolge ihres Abbrennens verursacht wird. Hier kann man aber folgendes bemerken. Die angewandte Elektrodenform führt zur Bildung der sogenannten „hissing arc“ (NOTTINGHAM), für welche der Kathodenfall 14,0 V ausmacht. Der Kathodenfall geht in einer sehr dünnen Schicht in der Nähe der Kathodenfläche vor sich, und ist konstant. Alsdann kann im Abstand zwischen den Elektroden, welcher mit der Schicht des Kathodenfalles unvergleichlich groß ist, faktisch nur der Spannungswert von $35 - 14 = 21$ V Schwankungen ausgesetzt werden. Von diesem Wert betragen ± 3 V $\pm 14\%$. Der Anodenfall der Spannung (8 V) geht ebenfalls in einer sehr dünnen Schicht in der Nähe der Anodenfläche vor und bei der Voraussetzung, daß er im Vergleich zur allgemeinen Spannung wenig veränderlich ist, wird daraus folgen, daß im Abstand zwischen den Elektroden nur der Spannungswert von $21 - 8 = 13$ V schwankt. ± 3 V von diesem Wert sind $\frac{3 \cdot 100}{13} = \pm 26\%$ gleich.

Die Ergebnisse des Spektrogrammes Nr. VII und die oben angeführten Voraussetzungen führen zu dem Schluß, daß die bei Spektralphotographie gewöhnlich bemerkbaren Spannungsschwankungen die Konstanz der Resultate beeinflussen müssen. Deshalb muß man bei Wahl der Kupferlinien, wenn es möglich sein sollte, diejenigen vorziehen, welche in betreff der Spannungsschwankungen die stabilsten Beziehungen zu den Wismutlinien $\left(\frac{\text{Bi}}{\text{Cu}}\right)$ liefern. Deshalb wird es klar, warum einer längeren Expositionszeit eine kleinere quadratische Abweichung der einzelnen Beobachtungen von den konstruierten Kurven entspricht; in diesem Falle erhält man eine stabilere mittlere Bogenspannung.

Zum Schluß spreche ich meinen Dank aus dem Leiter des Optischen Laboratoriums der Hauptkammer für Maße und Gewichte, Herrn B. E. MOURASHKINSKY für seine wertvollen Ratschläge und

für die Möglichkeit, diese Arbeit auszuführen. Außerdem erlaube ich mir, dem Leiter des Laboratoriums für Hohe Temperaturen und des Chemischen Laboratoriums der Hauptkammer für Maße und Gewichte, Herrn Professor A. A. BAIKOFF meinen Dank für seine wertvollen Ratschläge auszusprechen. Die Hilfe bei der Verfertigung der Legierungen verdanke ich dem Mitarbeiter des Laboratoriums für Hohe Temperaturen, Herrn Ingenieur D. A. LEBEDEFF, und die lebenswürdigen Ratschläge bei der Wahl der Methoden der chemischen Analyse dem Mitarbeiter des chemischen Laboratoriums, Herrn D. N. MONASTIRSKY.

Leningrad, *Optisches Laboratorium der Hauptkammer für Maße und Gewichte. 5. Dezember 1929.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1929.

Reduktion von gelösten Schwermetallsalzen durch Kohle.

Von ERICH HEYMANN, KURT SALOMON und R. KIEFFER.

Bei Untersuchungen über Adsorptionsvorgänge in Lösungen in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels, über die der eine von uns (E. HEYMANN) demnächst an anderer Stelle berichten wird, wurden in wäßrigen Lösungen eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die an sich mit der Natur des Adsorptionsvorganges nichts zu tun haben, die aber nicht ohne Interesse sein dürften.

Es handelt sich um chemische Einwirkungen der Adsorptionskohle auf Schwermetallsalze in wäßriger Lösung. Da die Zeit, die uns zum Verfolgen dieser Einwirkungen zur Verfügung stand, aus äußeren Gründen nur kurz war, mußte auf systematische Durchforschung verzichtet werden und wir mußten uns in vielen Fällen mit mehr halbquantitativen Ergebnissen begnügen.

I. Goldchlorid.

Schüttelt man Kohle mit einer Lösung von HAuCl_4 in der Kälte, so wird diese alsbald entfärbt und nach dem Abzentrifugieren der Kohle ist die Lösung — geeignete Mengenverhältnisse vorausgesetzt — vollkommen goldfrei¹⁾. Wir führten anfangs dieses Verschwinden des Goldes aus der Lösung primär auf die alkalischen Verunreinigungen der Holzkohle zurück, indem wir annahmen, daß die in der Kohle enthaltene Pottasche mit dem Goldchlorid unter Bildung von Goldhydroxyd reagiert, welches in dem Capillarsystem der Kohle festgehalten wird.

Frühere Untersuchungen, z. B. die von G. A. KÖNIG²⁾, zeigten, daß Goldchloridlösungen in der Wärme durch Kohle unter Bildung von Kohlendioxyd reduziert werden; doch erschienen diese Versuche nicht ganz beweisend, da man erst in den letzten Jahren Methoden ausgearbeitet hat, Kohle von ihren Verunreinigungen zu befreien.

¹⁾ Man macht sich diese Eigenschaft der Kohle bekanntlich in der Goldmetallurgie nutzbar (siehe später).

²⁾ G. A. KÖNIG, Chem. News 45 (1882), 215.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 187.

Um zu entscheiden, ob sich eine gereinigte Kohle wesentlich anders verhält, haben wir unsere Holzkohle einer sorgfältigen Reinigung unterworfen, die sich methodisch dem Verfahren amerikanischer (BARTELL und MILLER)¹⁾ und russischer Forscher [DUBININ]²⁾ anschließt und die seit einiger Zeit im Frankfurter Institut für physikalische Chemie üblich ist.

Das verwendete Rohmaterial war eine aktivierte Buchenholzkohle der Metallgesellschaft³⁾ (Frankfurt a/M.). Die feingepulverte Kohle wurde mit konzentrierter Salzsäure über Nacht stehen gelassen, hierauf einen Tag mit konzentrierter Salzsäure gekocht, abgenutscht, ausgewaschen, alsdann nochmals mit konzentrierter Salzsäure gekocht und ausgewaschen. Die Kohle wurde dann etwa 8 Tage unter häufigem Erneuern mit destilliertem Wasser gekocht, bis Methylorange nicht mehr rot gefärbt wurde, bei 130° getrocknet und mehrere Tage bei 700—800° im Vakuum entgast. Nach dieser Prozedur ließ die Kohle, wenn sie mit CO₂-freiem, methylohaltigem Wasser geschüttelt wurde, dessen gelbe Farbe bestehen, sie war alsdann absolut säurefrei. Die so behandelte Kohle enthielt nie mehr als 0,1—0,15% Asche, die zum größten Teil aus SiO₂ bestand und für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden konnte.

3 g dieser Kohle wurden mit 80 cm³ einer Goldchloridlösung, die im Liter 10,1 Milligrammatome Gold und 38,4 Milligrammatome Chlor enthielt, 18 Stunden geschüttelt. Nach dieser Behandlung war die Lösung absolut goldfrei, enthielt aber noch 29,2 Milligrammatome Chlor (pro Liter), hiervon 28,8 Milligrammatome als HCl (durch Titration mit NaOH nachgewiesen). Es saßen also das gesamte Gold sowie etwa ein Viertel des Chlors an der Kohle, der Rest des Chlors war als Salzsäure in der Lösung. Um festzustellen, in welcher Form das Gold an der Kohle saß, wurde diese mit Salzsäure gekocht. Im Filtrat war kein Gold nachweisbar. Hierauf wurde sie mit Königswasser gekocht, das Filtrat zeigte positive Goldreaktion. Eine andere Portion der mit Goldchloridlösung behandelten Kohle wurde vorsichtig getrocknet und hierauf 14 Tage mit frisch destilliertem, goldfreiem Quecksilber geschüttelt. Als dann wurde das Quecksilber abgetrennt und destilliert: es blieb gelbes, metal-

¹⁾ BARTELL u. MILLER, Journ. of the Americ. Chemical Society **45** (1923), 1110.

²⁾ DUBININ, Z. phys. Chem. **123** (1926), 86.

³⁾ Die Überlassung größerer Mengen dieser Kohle verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. v. HALBAN.

lich glänzendes Gold zurück, welches mit Leichtigkeit als solches identifiziert werden konnte. Es ist somit einwandfrei bewiesen, daß Goldchloridlösungen in der Kälte durch aschefreie Kohle zu metallischem Gold reduziert werden. Durch eine Reihe von qualitativen und halbquantitativen Versuchen wurde weiterhin festgestellt, daß bei der Reduktion stets Kohlendioxyd entsteht.

Beim Zusammenstellen unserer Versuche kam uns eine Arbeit von RUFF, EBERT und LUFT¹⁾ in die Hände, in der gezeigt wurde, daß Kohle, die mit Goldchlorid- bzw. Silbernitratlösung behandelt war, im Röntgenbild die Interferenzen des metallischen Au bzw. Ag gibt, wodurch im Prinzip die Reduktion dieser Salze zu den Metallen schon nachgewiesen war.

Folgender Versuch orientiert über die Kohlemengen, die in Reaktion treten. 75 cm³ einer Goldchloridlösung, enthaltend 0,1490 g Au, wurden mehrere Tage mit 0,2 g Kohle geschüttelt²⁾. Nach dem Versuch war die Lösung vollkommen goldfrei, das Goldchlorid war also quantitativ zu Metall reduziert worden. Nimmt man an, daß die Reduktion durch die Kohle allein bewirkt wird, daß also die Reaktion nach der Gleichung



verläuft, so müssen hierbei 0,0045 g Kohle reagiert haben, das ist 2,20% der gesamten angewandten Kohlemenge.

Um alle Zweifel zu zerstören, daß die Reduktion vom Kohlenstoff selbst und nicht von Beimengungen der Kohle bewirkt wird, wurde eine aus Tetrachlorkohlenstoff und Quecksilber nach TAMMANN³⁾ hergestellte reine Kohle (Kohle T₂) (Einzelheiten vgl. später) herangezogen. Es zeigte sich, daß diese an Reduktionskraft anderen Kohlen noch überlegen ist. Je 40 cm³ einer Goldchloridlösung (enthaltend 0,0792 g Au) wurden einmal mit 0,02 g einer gereinigten Holzkohle und ferner mit 0,02 g der Kohle T₂ 20 Stunden geschüttelt. Nach dieser Behandlung enthielt die mit der Holzkohle behandelte Lösung noch 0,0693 g Gold, während die mit Kohle T₂ behandelte Probe nur 0,0650 g enthielt.

Man hat sich den Mechanismus der Reduktion wohl so vorzustellen, daß in der stark hydrolysierten AuCl₃-Lösung eine spaltende

¹⁾ RUFF, EBERT u. LUFT, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 49.

²⁾ Der Versuch wurde in einer braunen Flasche ausgeführt, um eine Reduktion durch Licht zu vermeiden.

³⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 145.

Adsorption eintritt, d. h. daß das basische Hydrolysenprodukt $[\text{Au}(\text{OH})_3]$ stärker adsorbiert wird als das saure. Das Goldhydroxyd reagiert dann in der Grenzfläche mit der Kohle unter Bildung von metallischem Gold und Kohlensäure. Für die Annahme, daß die Reaktion über das Hydroxyd als Zwischenprodukt geht, spricht auch der Befund von RUFF und EBERT, wonach stärkeres Ansäuern der Lösung die Reduktion verhindert. [Die spaltende Adsorption würde also hier anders verlaufen, als bei Salzen, bei denen beide Hydrolysenprodukte wasserlöslich sind; bei diesen wird nämlich das saure Hydrolysenprodukt stärker adsorbiert als das basische.¹⁾]

W. FRAENKEL²⁾ hat darauf hingewiesen, daß die Wirkung der Holzkohle bei der Goldgewinnung nach PLATTNER ungeklärt ist, und dieser Hinweis war für uns die erste Veranlassung, das Goldchlorid in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Bei dem PLATTNER-Verfahren scheidet man aus den nach der Chlorierung erhaltenen AuCl_3 -haltigen Lösungen das Gold durch Filtration durch ein Kohlefilter ab, das hinterher verbrannt wird; hierbei bleibt metallisches Gold zurück. Man konnte annehmen, daß das Goldchlorid zunächst adsorbiert und erst beim Glühen der Kohle zu Metall reduziert wird; weiter hätte man daran denken können, der Asche der Kohle eine entsprechende Rolle zuzuschreiben und anzunehmen, daß diese alkalischen Substanzen mit dem Goldchlorid unter Bildung von Goldhydroxyd reagieren, welches dann beim Glühen von der Kohle zu Metall reduziert wird. Die vorliegenden Versuche, sowie die von RUFF, EBERT und LUFT zeigen jedoch, daß schon in der Kälte eine Reduktion von Goldchlorid zu Metall stattfindet, so daß man wohl die dem PLATTNER-Verfahren zugrunde liegenden chemischen Vorgänge als geklärt ansehen kann.

II. Eisen(3)chlorid.

RUFF und EBERT haben durch röntgenographische Untersuchungen gezeigt, daß Kohle nicht nur Goldchlorid, sondern auch Silbernitrat zu Metall und Quecksilber(2)chlorid (Sublimat) zu Quecksilber(1)chlorid (Calomel) zu reduzieren vermag. Im folgenden wird gezeigt werden, daß diese reduzierenden Eigenschaften der Kohle sich nicht nur auf Salze der Edelmetalle beschränken, sondern daß vielmehr auch Eisen(3)chloridlösungen durch Kohle in

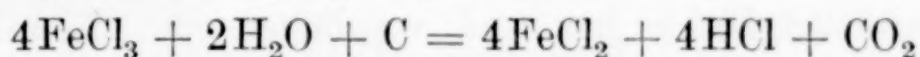
¹⁾ BARTELL u. MILLER (l. c.).

²⁾ W. FRAENKEL, Leitfaden der Metallurgie (Dresden und Leipzig, 1923).

der Kälte glatt zu Eisen(2)chlorid reduziert werden¹⁾; auch andere Eisen(3)salze (Sulfat, Ferricyanid) werden zu den entsprechenden Eisen(2)salzen reduziert.

150 cm³ einer FeCl₃-Lösung, die 5 Milligrammatome Fe im Liter enthält, wurden mit 3 g Kohle²⁾ geschüttelt (etwa 18 Stunden). Die Lösung war nach dem Abfiltrieren der Kohle nahezu frei von dreiwertigem Eisen (Rhodanammonzusatz erzeugte nur eine sehr schwache Rotfärbung), zeigte aber reduzierenden Eigenschaften gegenüber Kaliumpermanganat. Und zwar entsprach die bei der Titration verbrauchte Menge n/10-KMnO₄ (1,23 cm³ für 20 cm³ Lösung) einem Gehalt an Fe⁺⁺-Ionen von 4,02 Milligrammatomen pro Liter; es ist also eine weitgehende Reduktion des Eisen(3)chlorids zu Eisen(2)chlorid eingetreten. Selbstverständlich kontrollierten wir diesen Befund, indem wir das Fe⁺⁺ mit HNO₃ zu Fe⁺⁺⁺ oxydierten und hierauf durch Fällern mit Ammoniak das Gesamteisen bestimmten. Hierbei fanden wir etwa 90% der ursprünglichen Eisenmenge wieder; der Rest war offenbar adsorbiert worden.

Folgender Versuch orientiert über die Kohlemengen, die hierbei in Reaktion treten: 0,1 g Kohle mit 50 cm³ einer FeCl₃-Lösung geschüttelt (0,24 Milligrammatome in der Lösung enthaltend) bewirkten eine Reduktion von 0,083 Milligrammatomen Fe. Legt man dem Vorgang die Gleichung zugrunde



so sind zur Reduktion dieser Eisenmenge 0,00024 g Kohle notwendig, d. h. es sind 0,25% der angewandten Kohle in Reaktion getreten. Dieser Wert ist etwa 10mal so klein wie der bei der Goldchloridreduktion gefundene, bewegt sich aber immerhin in derselben Größenordnung. Tatsächlich ist aber ein viel größerer Prozentsatz der Kohle zur Reaktion befähigt. Kocht man nämlich nach vollendeter Reaktion die Kohle mit Salzsäure aus, so vermag sie von neuem zu reduzieren, und man kann diese Prozedur wiederholen, bis allerdings nach etwa 5—6maliger Wiederholung des Versuches eine allmähliche Erschöpfung eintritt. Die Erklärung hierfür ist einfach die, daß Eisenhydroxyd, das durch Hydrolyse entstanden ist, die Oberfläche

¹⁾ Historisch sei bemerkt, daß schon SCHOENBEIN (Pogg. Ann. 78 (1849), 521) qualitativ die Reduktion von Ferrisalzen durch Kohle beobachtet hat. Allerdings war seine Kohle ein ganz undefiniertes Material, und es war aus diesen Untersuchungen noch nicht zu ersehen, ob die Reduktion durch die Kohle selbst oder durch deren Verunreinigungen bewirkt wird.

²⁾ Herstellung wie in Kap. I beschrieben.

verschmiert und die Reduktion hemmt. Erst wenn das Hydroxyd durch Salzsäure entfernt worden ist, können wieder neue Teile der Oberfläche in Reaktion treten. Arbeitet man von vornherein in saurer Lösung, so wird diese Verschmierung vermieden und man kann erreichen — wie spätere Versuche zeigen — daß etwa 1,3% der gesamten Kohlemenge in Reaktion treten, ein Wert, der größenordnungsmäßig mit dem beim Goldchlorid gefundenen (2,2%) gut übereinstimmt.

Es bleibt hiernach allerdings noch unklar, ob es wirklich der Kohlenstoff ist, der in wäßriger Lösung und bei der herrschenden niedrigen Versuchstemperatur die Reduktion bewirkt. Man könnte daran denken, daß Verbindungen, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, wie sie bei der Entstehung der Kohle sich bilden können, für die reduzierenden Eigenschaften der Kohle verantwortlich zu machen sind.

RUFF und EBERT haben für die Edelmetalle diese Frage dadurch geklärt, daß sie die wasserstoffhaltigen Beimengungen der Kohle durch Behandeln bei 800° im Chlorstrom zerstörten und feststellten, daß die Kohle auch nach dieser Behandlung ihre reduzierenden Eigenschaften gegenüber Edelmetallen behielt; ein genauerer quantitativer Vergleich zwischen den verschiedenen vorbehandelten Kohlen war allerdings mittels der Röntgenmethode nicht möglich.

Wir stellten uns ebenfalls eine gereinigte und bei 800° im Chlorstrom behandelte Kohle her und verglichen ihre Reduktionskraft mit der der anderen Kohlen. Da es aber nicht absolut sicher ist, ob diese nach RUFF und EBERT hergestellte Kohle nicht doch noch reduzierende organische Substanzen enthält, gingen wir auf eine Anregung von Herrn Geh.-Rat TAMMANN hin noch einen Schritt weiter und führten unsere Reduktionsversuche auch mit einer nach TAMMANN aus Tetrachlorkohlenstoff und Quecksilber hergestellten reinen Kohle aus, die entsprechend ihrer Herstellung weder Wasserstoff, noch wasserstoff- und sauerstoffhaltige organische Verbindungen enthalten kann¹⁾. Wir gingen dabei in folgender Weise vor:

In ein schwer schmelzbares Bombenrohr wurden etwa 100 g Quecksilber gegeben, das mit einem Bunsenbrenner bis nahe an den Siedepunkt erhitzt wurde. Darüber wurde ein langsamer Strom von Tetrachlorkohlenstoff geleitet. Das Bombenrohr wurde nun etwas oberhalb der Quecksilberoberfläche mit starken Teclubrennern zur schwachen Rotglut erhitzt. Das Gasgemisch ($\text{CCl}_4 + \text{Hg}$) reagierte in

¹⁾ Wir möchten Herrn Geh. Rat TAMMANN auch an dieser Stelle unseren Dank für diese wertvolle Anregung aussprechen.

dieser heißen Zone unter lebhafter Feuerscheinung nach der Gleichung $\text{CCl}_4 + 4\text{Hg} = \text{C} + 4\text{HgCl}$.

Die Kohle setzt sich hierbei an den heißen Wänden an, während der Kalomel nach den kälteren Stellen des Bombenrohres sublimiert. Man erhält auf diese Weise eine Kohle, die nur noch wenig Kalomel enthält. Um diesen zu entfernen, wurde die Kohle 20 Stunden bei 800° im Stickstoffstrom geglüht (Kohle T_1). Um ganz sicher auch jede Spur von Kalomel auszuschließen, wurde eine Portion von Kohle T_1 5 Stunden im Chlorstrom bei 600° geglüht, im Chlorstrom abkühlen gelassen und das Chlor durch Stickstoff verdrängt. Hierdurch wird HgCl in HgCl_2 übergeführt. Nach dieser Behandlung wurde die Kohle mit $n/1$ -Salzsäure¹⁾ gewaschen; in den Waschwässern war auch die sehr empfindliche mikrochemische Probe auf $\text{Hg}(2)$ -Salze mit Kobaltacetat und Ammonrhodanid negativ, die Kohle war also frei von Hg -Salzen. Zum Schluß wurde die Kohle mit Wasser gewaschen und hierauf 6 Stunden bei 800° im Vakuum entgast (Kohle T_2).

Im folgenden geben wir eine Übersicht über die bei unseren vergleichenden Reduktionsversuchen verwandten Kohlen:

- I. Aktivierter Buchenholzkohle, mit Salzsäure und Wasser gereinigt.
- II. Aktivierter Buchenholzkohle, mit Salzsäure und Wasser gereinigt, 3 Tage bei 800° im Vakuum entgast (vgl. Kap. I, Goldchlorid).
- IIa. wie II, anderes Ausgangsmaterial.
- III. wie IIa; nach der Reinigung und Entgasung 2 Stunden bei 700 – 800° mit Chlor behandelt, hierauf 1 Stunde das Chlor durch Stickstoff verdrängt (800°), im Stickstoffstrom erkalten gelassen, hierauf mehrere Stunden im Vakuum bei 800° entgast.
- IV. Ceylongraphit, mit Salzsäure und Wasser gereinigt, bei 300° entgast.
- V. Achesongraphit, wie IV. gereinigt, hierauf weiter mit Chlor usw. wie III. behandelt.
- VI. Hämoglobin, vorsichtig verkohlt, 5 Stunden bei 800° im Vakuum behandelt.
- VII. Kohle T_1 } aus Tetrachlorkohlenstoff und Quecksilber her-
- VIII. Kohle T_2 } gestellter reiner Kohlenstoff.

Die Versuche wurden in folgender Weise vorgenommen: Von einer Eisen(3)chloridlösung, die im Liter 3,29 g Fe und ungefähr

¹⁾ Es muß Salzsäure und nicht Wasser verwendet werden, da sonst HgCl_2 durch die Kohle wieder zu HgCl reduziert werden kann (vgl. RUFF u. EBERT, l. c.).

3 g HCl enthielt, wurden je 50 cm³ mit einer bestimmten Menge der verschiedenen Kohlen etwa 18 Stunden in eingeschmolzenen Röhren geschüttelt (eine event. Lichtreduktion wurde durch Verdunkelung des Zimmers ausgeschaltet). Daneben wurde noch ein Versuch mit kolloider Kohle gemacht. Hierauf wurde die Kohle abfiltriert¹⁾ und der Gehalt an Fe⁺⁺ durch Titration mit n/10 KMnO₄ (bei Zusatz von Mangansulfat und Phosphorsäure) bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Nummer des Kohlepräparats	Gewichtsmenge Kohle in g	40 cm ³ Lösung verbr. cm ³ KMnO ₄ n/10	Reduktionswert der Kohle in Milligrammatomen Fe pro 1g Kohle
I.	0,3	2,24	0,75
II.	0,3	4,45	1,48
IIa.	0,3	3,60	1,20
III.	0,3	2,10	0,70
IV.	5	0,36	0,007
V.	5	0,35	0,007
VI.	0,3	2,38	0,79
	15 cm ³ kolloide Kohlenstofflösung ²⁾ (HEYDEN) 2 % ig enth. 0,3 g Kohle	0,50	0,17
VII. Kohle T ₁	0,2	2,80	1,40
VIII. Kohle T ₂	0,2	2,45	1,23

Tabelle 1 zeigt zunächst, daß hochoerhitzte Kohle gegenüber nicht erhitzten eine Aktivierung erfährt, nicht nur hinsichtlich der Adsorption, sondern auch hinsichtlich der Reduktion. Die Zerstörung von eventuell reduzierend wirkenden Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen wird also durch die bei hoher Temperatur stattfindende Aufrauhung der Oberfläche und Freilegung neuer „aktiver Stellen“ überkompensiert. Es zeigt sich ferner, daß die Chlorbehandlung zwar die Aktivität beträchtlich herabdrückt (etwa um 40%), daß aber die mit Chlor behandelte Kohle doch immer noch eine sehr beträchtliche Aktivität besitzt.

Besonders interessant ist, daß auch der aus Tetrachlorkohlenstoff und Quecksilber hergestellte reine Kohlenstoff (Kohle T₁ und T₂) stark reduzierende Eigenschaften aufweist und zwar reduziert er Fe⁺⁺-Salzlösungen ebenso stark wie hochentgaste gereinigte Holzkohlen ohne Chlorbehandlung und stärker als derartige Kohlen mit Chlorbehandlung. Es ist somit sichergestellt, daß die Reduktion

¹⁾ Bei dem Versuch mit kolloider Kohle wurde das Filtrat mittels eines Eisessigkollodiumultrafilters gewonnen.

²⁾ Es handelt sich um ein durch elektrische Zerstäubung gewonnenes Sol, das aber noch Kohlenwasserstoffe enthält.

von in Wasser gelösten Metallsalzen durch Kohle in der Hauptsache auf den Kohlenstoff selbst zurückzuführen ist und nicht etwa durch Verunreinigungen vorgetäuscht wird.

Auch Graphit weist sowohl ohne, als auch mit Chlorbehandlung reduzierende Eigenschaften dem Eisenchlorid gegenüber auf, wenngleich seine Aktivität weniger als 1% der wenigst aktiven Kohle beträgt. Erstaunlich erscheint im ersten Augenblick, daß kolloide Kohle — durch elektrische Zerstäubung hergestellt — eine so geringe Aktivität trotz ihrer großen Oberflächenentwicklung besitzt. Allerdings weiß man ja nicht, ob wirklich die kolloide Kohle eine größere spezifische Oberfläche besitzt, als eine aus Holz hergestellte Adsorptionskohle. Über die Zahl der „aktiven“ Stellen bei der kolloiden Kohle gegenüber der Adsorptionskohle, welche ja für die Reduktion ebenso wie für die Adsorption vornehmlich maßgebend sind, kann man von vornherein gar nichts aussagen.

Hämoglobinkohle zeigt keine höhere Aktivität als andere Kohlen.

Eine andere Frage ist die, weshalb die Reduktion schon zum Stillstand kommt, nachdem nur ein sehr kleiner Teil der Kohle (etwa 1—2%) reagiert hat. Man wird hierbei anzunehmen haben, daß vornehmlich nur solche Kohlenstoffatome reduzierend wirken, die an Ecken und Kanten sitzen und man wird sich dabei zu erinnern haben, daß gerade die Entstehung der Kohle aus Holz, also aus einem biologischen Material, eine vorzügliche Gelegenheit zur Erzeugung von Gitterbruchstücken, von „Dendriten“ und überhaupt zur Erzeugung eines möglichst ungeordneten „amorphen“ Materials bietet. Auch die aus Tetrachlorkohlenstoff und Quecksilber hergestellte Kohle weist nach den in der genannten Arbeit von G. TAMMANN mitgeteilten Röntgenuntersuchungen eine „amorphe“ Struktur auf. Die nicht in ein größeres regelmäßiges Gitter eingeordneten Kohlenstoffatome werden es sein, die bei der Reduktion reagieren.

Man kann annehmen, daß die Stellen maximaler chemischer Reaktionsfähigkeit dieselben sind, wie die „aktiven“ Stellen bei der Adsorption. Für diese haben RUFF und MAUTNER¹⁾ durch kombinierte adsorptive und röntgenographische Untersuchungen nachgewiesen, daß die Adsorptionsfähigkeit von Kohlen um so größer ist, je kleiner ihr Ordnungsgrad ist. Aber auch im kristallinen Material werden immer einzelne Atome an Fehlerstellen im Kristallgitter zur Reaktion befähigt sein; hierher rührt wohl auch die, wenn auch ge-

¹⁾ RUFF u. MAUTNER, Kolloidchemische Beihefte 26, Heft 8—9 (1928).

ringe Reduktionsfähigkeit des Graphits. Es ist interessant, daß das von RUFF und MAUTNER untersuchte Verhältnis der Adsorptionsfähigkeiten von Kohle zu Graphit sowie das von MAGNUS und KRATZ¹⁾ untersuchte Verhältnis bei der Gasadsorption von der gleichen Größenordnung ist, wie das von uns untersuchte Verhältnis der Reduktionsfähigkeiten gegenüber FeCl_3 ²⁾.

Weiterhin konnte qualitativ gezeigt werden, daß bei der Reaktion von Kohle mit Eisen(3)salzen Kohlendioxyd entsteht. Halbquantitative Versuche, bei denen das Gemisch von Eisenchlorid, Kohle und Salzsäure zum Sieden erhitzt, die Kohlensäure in einer Barytvorlage absorbiert („Destillationsversuche“), das ausgeschiedene Bariumcarbonat abfiltriert und in Bariumsulfat übergeführt wurde, ergaben bei Anwendung von 0,6 g Kohle eine aus der Reaktion stammende CO_2 -Menge, die 0,02—0,04 g BaSO_4 entsprach. Legt man die Gleichung



zugrunde, so berechnet sich aus dem Reduktionswert für die Kohle III., bei der nach dem oben Gesagten wahrscheinlich nur eine reine Kohlenstoffreduktion in Frage kommt, daß bei den vorliegenden Versuchen eine BaSO_4 -Menge von 0,035 g zu erwarten ist. Man sieht, in der Größenordnung stimmen die gefundenen Kohlendioxydmengen mit den theoretisch zu erwartenden gut überein. Bei einer ganzen Reihe von Versuchen wurden Gefäße mit Palladiumchlorürlösung hinter die Barytflasche geschaltet; es konnte jedoch in keinem Falle die Bildung von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Behandelt man ätherische Lösungen von FeCl_3 (hergestellt durch Auflösen des frisch sublimierten Salzes in absolutem Äther) mit Kohle, so findet nur eine ganz unwesentliche Reduktion statt. 20 cm³ einer ätherischen FeCl_3 -Lösung (enthaltend 0,5 Milliäquivalente Fe) wurden mit 0,2 g Kohle III 18 Stunden geschüttelt. Das Filtrat enthielt 0,03 Milliäquivalente Fe^{++} ; der Reduktionswert für 1 g Kohle beträgt also nur 0,15 Milligrammatome gegen 0,7 in wäßriger Lösung und es ist denkbar, daß auch dieser geringe Wert nur auf Spuren Feuchtigkeit in der Kohle zurückzuführen ist, daß jedoch bei vollständigem Wasserausschluß überhaupt keine Reduktion stattfindet.

¹⁾ MAGNUS u. KRATZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 241.

²⁾ Merkwürdigerweise adsorbiert Kohle T_2 aus einer Methylenblaulösung ($1/10000$) nur etwa halbsoviel wie Kohle V.

Adsorption von Fe^{++}

Neben diesen Reduktionsvorgängen findet eine immerhin merkliche Adsorption von Eisen an die Kohle statt. Sie gibt sich schon rein qualitativ durch folgendes zu erkennen: Behandelt man Lösungen gleicher Konzentration mit steigender Menge Kohle, so nimmt die Konzentration an Fe^{+++} rasch ab, um schon bei mittleren Kohlemengen sehr klein zu werden. Die Konzentration an Fe^{++} nimmt dementsprechend mit steigender Kohlemenge zu, geht bei mittleren Kohlemengen durch ein Maximum, um im Gebiet großer Kohlemengen wieder abzunehmen, da sich hier die Adsorption des Fe^{++} an die Kohle bemerkbar macht. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die jeweilige Kohlemenge mit je 50 cm³ der FeCl_3 -Lösung, enthaltend 0,24 Milligrammatome Fe (M_1) 18 Stunden geschüttelt und hierauf abfiltriert wurde. Alsdann wurde die Menge Fe^{++} (M_2) durch Titration mit n/10 KMnO_4 -Lösung und die Menge Fe^{+++} (M_3) mit Hilfe der colorimetrischen Ammonrhodanidmethode¹⁾ von WILLSTÄTTER bestimmt. Die an die Kohle adsorbierte Menge Fe^{++} (A) ergibt sich dann zu:

$$A = M_1 - (M_2 + M_3).$$

Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Kohle- menge in g	Fe^{++} (M_2) in Milliatomen	Fe^{+++} (M_3) in Milliatomen	Adsorbiert in Milliatomen	Adsorbiert pro 1 g Kohle	λ
3	0,06	0,005	0,175	0,06	8,6
2	0,10	0,01	0,13	0,06	8,6
1	0,15	0,02	0,07	0,07	7,6
0,5	0,16	0,05	0,03	0,06	5,7
0,25	0,13	0,10	0,01	0,04 (?)	
0,1	0,08	nicht bestimmt			

Es fällt auf, daß die pro Gramm Kohle adsorbierten Mengen ziemlich unabhängig von der Menge des Adsorbens sind. Es wäre zu erwarten gewesen, daß sie mit steigender Adsorbensmenge abnimmt. Demgemäß läßt sich, wie Tabelle 2 zeigt, der vorliegende Vorgang nur schlecht durch die Gleichung

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{y}{y-x} \quad ^2)$$

¹⁾ Es wurde ein Hellige-Keilkolorimeter verwendet.

²⁾ FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl. S. 237.

wiedergeben (hierin ist λ eine Konstante, v das Volumen, m die Menge Adsorbens, y die Ausgangsmenge und x die adsorbierte Menge des Adsorbendum). Die obige Gleichung ist wiederholt als gültig befunden worden für Adsorptionsuntersuchungen, bei denen das Adsorbens variiert und das Adsorbendum konstant gehalten wird. Die Nichtgültigkeit dieser Gleichung kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß es sich hier nicht um einen echten Adsorptionsvorgang handelt. FeCl_3 -Lösungen befinden sich bekanntlich nicht im Gleichgewicht, sondern in einem Zustand fortschreitender Hydrolyse, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieser Vorgang durch die Anwesenheit von Kohle beeinflußt event. beschleunigt wird, so daß sich wahrscheinlich nicht FeCl_3 , sondern ein Hydroxyd in dem Capillarsystem der Kohle abscheidet.

Oxydation der Kohle bei gewöhnlicher Temperatur.

Im Vorangegangenen ist gezeigt worden, daß Kohle durch wäßrige Eisenchloridlösungen zu einem geringem Betrage zu Kohlendioxyd oxydiert wird, wobei gleichzeitig das Fe^{+++} zu Fe^{++} reduziert wird. Nun besteht aber die Möglichkeit, zweiwertiges Eisen durch den Sauerstoff wieder zum dreiwertigen Eisen aufzuoxydieren und dieses müßte dann imstande sein, von neuem weitere Kohlenmengen zu oxydieren. Bei einer derartigen Oxydation der Kohle durch Sauerstoff würde also das Eisen als Sauerstoffüberträger wirken.

Es wurden eine ganze Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt, welche zwar zeigen, daß sich bisher der oben angedeutete Gedanke nur in unvollkommener und in quantitativer Hinsicht nur schlecht reproduzierbarer Weise durchführen ließ, die aber doch mit Sicherheit ergaben, daß es möglich ist, bei niedrigen Temperaturen ($0-100^\circ$) suspendierte Kohle bei Anwesenheit von Eisensalzen durch Sauerstoff oder Luft zu einem geringen Betrag zu Kohlendioxyd zu oxydieren.

Der Sauerstoff passierte zwei mit 30%iger Kalilauge beschickte, sehr wirksame Patentwaschflaschen, alsdann eine Waschflasche, die mit Barytlösung beschickt war, und sofort eine event., nicht vollständige Absorption von Kohlendioxyd anzeigte. Hinter dieser befand sich das Reaktionsgefäß, hinter diesem die Barytflaschen, hierauf folgte eine Waschflasche mit Palladiumchlorürlösung und endlich eine Schutzflasche, die ausgekochtes Wasser enthielt. Die Apparatur wurde selbstverständlich häufig auf Dichtigkeit geprüft. In dem Reaktionsgefäß befand sich die Eisenlösung, in der die Kohle auf-

geschlämmt war. Bei einer Reihe von Versuchen wurde so verfahren, daß Sauerstoff, der einer Bombe entnommen wurde, durch die Apparatur hindurchgeleitet wurde, in anderen Versuchen wurde Luft mittels einer Pumpe hindurchgesaugt.

Als positiv im Sinne einer indirekten Oxydation von Kohle durch Sauerstoff sind nur solche Versuche zu werten, bei denen mehr BaCO_3 bzw. BaSO_4 gebildet wird, als bei den entsprechenden einfachen „Destillationsversuchen“ (vgl. oben), die ja der einfachen Oxydation von Kohle durch Eisenchlorid entsprechen. Diese betrug etwa 0,04 g pro 0,6 g Kohle. Es zeigte sich, daß bei Anwesenheit von Eisenchlorid allein die Kohle in den meisten Fällen nur wenig über diesen Betrag hinaus oxydiert wird. Erst wenn man Zusätze macht, die die Aufoxydation des zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen beschleunigen, z. B. Jodkalium oder platinisierte Kohle¹⁾, werden Ausbeuten an BaCO_3 erhalten, die höchstwahrscheinlich nur so zu erklären sind, daß die Kohle durch den Sauerstoff unter Vermittlung des Eisensalzes oxydiert wird²⁾. Mit Ausnahme eines Versuches³⁾ trat in dem Palladiumchlorürgefäß niemals Reduktion auf, die Oxydation führt also stets zu CO_2 und nicht zu CO.

Tabelle 3 zeigt, daß bei einer ganzen Reihe von Versuchen die Ausbeute an BaSO_4 den bei den einfachen Destillationsversuchen erhaltenen Wert um ein Mehrfaches übertrifft. Bei den Versuchen in der Kälte wurden meist nur sehr geringe Ausbeuten erhalten; das kann aber daher rühren, daß die gebildete Kohlensäure bei niedriger Temperatur an der Kohle adsorbiert bleibt. Bei mehreren Versuchen, die erst in der Kälte gelaufen waren und keinen oder nur einen geringen Niederschlag im Barytgefäß zeigten, trat ein solcher auf, wenn man hinterher erwärmte. Es muß aber betont werden, daß die bisherigen Versuche durchaus noch nicht widerspruchsfrei sind. Schüttelt man nämlich Kohle mit Fe^{+++} , so hört die Oxydation der Kohle schon auf, bevor alles Fe^{+++} verbraucht ist. Oxydiert man dann mittels Durchleiten von Luft oder Sauerstoff das Eisen wieder auf, so geht auch die Oxydation der Kohle weiter. Angesichts der geringen Zahl der Versuche soll an dieser Stelle noch keine Erklärung hierfür versucht werden.

¹⁾ Hergestellt durch Schütteln von Kohle mit Platinchloridlösung.

²⁾ Durch einige Blindversuche überzeugten wir uns selbstverständlich, daß Zusatz von KJ oder Pt allein keine Oxydation der Kohle bewirkt.

³⁾ Es ist anzunehmen, daß hier das Kohlenoxyd von der Reinigung her schon in der Kohle enthalten war.

Die Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

Bezeichnung der Kohle	Menge der Kohle in g	Fe-Lsg. ¹⁾ enthielt	Zusatz	Oxy- dation durch	Dauer des Versuchs	Ausbeute an CO ₂ in g BaSO ₄
I	0,6	0,4 g FeCl ₃ 68 ⁰ / ₁₀₀ ig		Luft in d. Kälte	2 Tage	0,0606
I	0,6	0,4 g FeCl ₃ 68 ⁰ / ₁₀₀ ig		Luft i. d. Wärme	2 „	0,0676
I	0,6	0,4 g FeCl ₃ 68 ⁰ / ₁₀₀ ig		Luft in d. Kälte	4 „	0,0610
I	0,6	0,4 g FeCl ₃		Sauerstoff i. d. Kälte	4 „	0,0282
I	0,6	0,4 g FeCl ₃ 68 ⁰ / ₁₀₀ ig	0,1 g KJ	Luft in d. Kälte	2 „	0,4114
I	0,6	0,4 g FeCl ₃ 68 ⁰ / ₁₀₀ ig		Sauerstoff i. d. Kälte	2 „	deutlicher Niederschlag
I	0,6	0,4 g FeCl ₃ 68 ⁰ / ₁₀₀ ig	0,1 g KJ	Luft in d. Kälte	2 „	0,0422
II	0,6	1,5 g FeCl ₃ 68 ⁰ / ₁₀₀ ig	0,1 g KJ	Luft i. d. Wärme	4 „	0,1220
II	0,6	1,5 g FeCl ₃ 68 ⁰ / ₁₀₀ ig	0,1 g KJ	Luft i. d. Wärme	8 „	0,2517
II	0,6	1,8 g FeCl ₂	0,1 g KJ	Luft in d. Kälte	2 „	geringer Niederschlag
II	0,6	1,8 g FeCl ₂	0,1 g KJ	Luft i. d. Wärme	1 „	0,0494
II	0,5	1,5 g FeCl ₃	0,5 g plat. Kohle	Sauerst. i. d. Wärme	2 „	0,2030
Elektrokol- loide Kohle 2 ⁰ / ₁₀₀ ig 25 cm ³	}	1,5 g FeCl ₃	0,1 g KJ	Luft	2 „	0,2475
Kohle T ₂		1,5 g FeCl ₃	0,1 g KJ	Sauerstoff	4 „	0,1150

Es wurden noch einige orientierende Versuche unternommen, Kohle in Gegenwart anderer Salze, die in zwei Wertigkeitsstufen vorkommen, zu oxydieren, z. B. Kupfersulfat und Chromalaun. Die Versuche blieben aber, wie zu erwarten war, negativ. Dem Eisen scheint also hier eine gewisse Sonderstellung zuzukommen und es sei an dieser Stelle an die möglicherweise nur formale Parallele erinnert, daß im Organismus nur an den Stellen eine Oxydation (Atmung) stattfindet, an denen Eisenverbindungen sitzen (O. Warburg).

¹⁾ Der Lösung war stets ein Zusatz von 1—2 cm³ Salzsäure (konzentriert) gemacht worden, um die Hydrolyse zurückzudrängen.

Schluß.

Kohle ist ein in Wissenschaft und Technik häufig verwandtes Adsorbens. Sie verdankt ihre Beliebtheit nicht nur der großen Oberflächenentwicklung, sondern auch dem Glauben an ihre chemische Trägheit. Auf Grund vorliegender Versuche wird man in Zukunft etwas vorsichtiger sein und sich überzeugen müssen, ob nicht auch chemische Einwirkungen der Kohle auf das Adsorbendum stattfinden, auch wenn die Kohle von sämtlichen Verunreinigungen befreit war. Auch bei katalytischen Prozessen, die sich an Kohleoberflächen abspielen, wäre an die Möglichkeit chemischer Einwirkungen der Kohle zu denken. Es hat den Anschein, als ob derartige reduzierende Wirkungen in organischen Lösungsmitteln weniger zu befürchten sind; wie schon erwähnt, werden ätherische FeCl_3 -Lösungen nur in unbedeutendem Umfang reduziert.

Zusammenfassung.

1. Die Reduktion von Goldchlorid durch gereinigte Kohle wurde in quantitativer Hinsicht untersucht; im Zusammenhang hiermit wurden die chemischen Grundlagen des PLATTNER-Verfahrens diskutiert.

2. Es wurde festgestellt, daß Eisen(3)chloridlösungen durch Kohle glatt zu Eisen(2)chloridlösungen reduziert werden. Die Kohle wird hierbei zu einem sehr kleinen Teil zu CO_2 oxydiert. Es wird angenommen, daß nur solche C-Atome reduzierend wirken, die an aktiven Stellen sitzen.

3. Es wurde die Reduktionswirkung verschieden behandelter Kohlen untersucht; insbesondere wurde auch reiner, nach einem Verfahren von TAMMANN aus Tetrachlorkohlenstoff und Quecksilber hergestellter Kohlenstoff auf sein Verhalten geprüft. Die Versuche ergaben mit Sicherheit, daß der Kohlenstoff selbst imstande ist, Fe^{+++} -Salzlösungen zu Fe^{++} -Salzlösungen zu reduzieren und daß die Reduktion nicht etwa durch reduzierende organische Beimengungen wie sie viele Adsorptionskohlen enthalten, vorgetäuscht wird; auch Graphit wirkt in geringem Maße reduzierend. Daneben wurde die reine Adsorption untersucht.

4. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß Sauerstoff bei niedriger Temperatur (20—100°) in Wasser suspendierte Kohle teilweise zu oxydieren vermag, wobei das Eisensalz als Überträger fungiert.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1929.

Über komplexe Uranylfluoride.

Von FILIP OLSSON.

Die Angaben in der Literatur über komplexe Uranylfluoride beschränken sich mit einer einzigen Ausnahme¹⁾ auf einige Doppelsalze mit Alkalifluoriden und sind auch betreffs dieser Verbindungen sehr unvollständig. Die bisher bekannten Uranyldoppelfluoride gehören vier verschiedenen Typen:

- A. $M_3UO_2F_5$ ($M = K, NH_4, \text{ und } \frac{1}{2}Ba$),
- B. $M_5(UO_2)_2F_9$ ($M = K$),
- C. $M_3(UO_2)_2F_7$ ($M = K$).
- D. MUO_2F_3 ($M = Na$).

Die Alkaliverbindungen vom Typus A wurden zuerst von BOLTON²⁾ durch Umsetzung von Uranylnitrat mit Alkalifluorid oder durch Auflösung von Uranat in Fluorwasserstoffsäure dargestellt. Durch Umkristallisation von $K_3UO_2F_5$ aus Wasser oder aus einer verdünnten KHF_2 -Lösung erhielt dann BAKER³⁾ das Kaliumsalz vom Typus B, während das Umkristallisieren derselben A-Verbindung aus einer Uranylnitratlösung die Verbindung C gab. Die Na-Verbindung D endlich wurde von BOLTON in derselben Weise wie die Fluoride vom Typus A dargestellt. Die von DITTE⁴⁾ durch Zusammenschmelzen von U_3O_8 mit Alkalifluoriden erhaltenen Produkte, denen er die Formel $M_4UO_2F_6$ zuschrieb, enthalten nach einer Untersuchung von SMITHELLS⁵⁾ kein Fluor.

Diese kurze Übersicht genügt zu zeigen, daß unsere bisherige Kenntnis der komplexen Uranylfluoride sehr lückenhaft ist. Ganz besonders gilt dies betreffs der Existenzgebiete der verschiedenen Doppelfluoride sowie auch betreffs der möglichen Verbindungstypen, die aus einem gegebenen Komponentenpaar entstehen können. In

¹⁾ Eine von BOLTON erhaltene Bariumverbindung vom Typus A.

²⁾ BOLTON, Ber. Preuß. Akad. **31** (1866), 299.

³⁾ BAKER, Journ. Chem. Soc. **35** (1879), 760; Ann. **202** (1880), 229.

⁴⁾ DITTE, Compt. rend. **91** (1880), 115; Ann. chim. Phys. [6] **1** (1884), 338.

⁵⁾ SMITHELLS, Journ. Chem. Soc. **43** (1883), 125.

einer folgenden Arbeit beabsichtige ich auf die Existenzgebiete der Alkalidoppelfluoride zurückzukommen. Hier habe ich zunächst die Komplexbildungsfähigkeit des Uranylfluorids gegenüber Fluoriden organischer Basen untersucht, um dadurch weitere Auskünfte über die im System $\text{MF} + \text{UO}_2\text{F}_2$ auftretenden Verbindungsformen zu bekommen. Meine früheren Arbeiten über Halogensalze haben mich nämlich gelehrt, daß die Möglichkeit, verschiedene Typen der Komplexsalze zu erhalten, weit größer mit den Fluoriden der organischen Basen als mit denen der Alkalien ist, was auch in diesem Falle bestätigt wurde.

Die unten beschriebenen Verbindungen gehören drei verschiedenen Typen:

- I. $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
- II. $\text{M}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
- III. $\text{M}(\text{UO}_2)_3\text{F}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

wo M eine 1-wertige organische Base bezeichnet. Verbindungen vom Typus I sind also in ihrer Zusammensetzung dem Na-Uranylfluorid von BOLTON¹⁾ analog, die beiden anderen Typen dagegen sind in diesem System neu. Zum Vergleich mag daran erinnert werden, daß bei den analogen Molybdän-²⁾ und Wolframfluoriden³⁾ nur Komplexe vom Typus I bekannt sind. Es ist auffallend, daß bei allen hier dargestellten Fluoriden das Verhältnis M:U kleiner oder höchstens gleich eins ist, während bei den bisher bekannten Uranylfluoriden (von Na, K, NH_4 und Ba) M:U immer ≥ 1 gefunden wurde.

Anilin gab schwerlösliche Komplexe vom Typus I; Dimethylanilin, Trimethylamin, Tetramethylammonium und Triäthylsulfin gaben Fluoride vom Typus II; Tetrapropylammonium, Methyläthylpropylphenylammonium und Trimethylpyridin vom Typus III. Dagegen lieferten Pyridin, Chinolin, Tetraäthylammonium, Trimethyl-p-Tolylammonium und Diäthylanilin je zwei Verbindungen von den Typen I und II. Auch Propylamin gab zwei Fluoride, die jedoch den Typen I und III gehörten.

Zur Darstellung dieser komplexen Fluoride wird kristallisiertes Uranylnitrat $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ in Wasser gelöst und mit ein wenig 40%iger Fluorwasserstoffsäure versetzt. Zu dieser Lösung gibt man

¹⁾ BOLTON, l. c.

²⁾ MAURO, Gazz. chim. ital. **20** (1890), 109.

³⁾ MARIGNAC, Ann. chim. Phys. [3] **69** (1863) 5.

dann eine schwach fluorwasserstoffsäure Lösung des betreffenden Fluorids¹⁾. Es tritt dabei in einigen Fällen sofort, in anderen erst nach einiger Zeit eine Abscheidung des Doppelsalzes als gelbes Kristallpulver ein. Mit einigen Fluoriden wurde wie erwähnt nur ein einziges Doppelsalz erhalten, während andere durch Veränderung des Verhältnisses Org. Base : Uranylfluorid Verbindungen von zwei Typen gaben, was mit der verschiedenen Löslichkeit der möglichen Doppelsalze zusammenhängen dürfte. Die erhaltenen Kristalle wurden abfiltriert, mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier gepreßt.

Die meisten dieser Verbindungen können längere Zeit an der Luft aufbewahrt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Die Anilin- und die Dimethylanilinsalze werden jedoch schneller an der Luft zersetzt, wobei ihre Farbe in schmutziggrün bis grau übergeht. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein und bei höherer Temperatur bildet sich ein grüner bis schwarzer Rückstand von U_3O_8 .

Alle diese Doppelfluoride sind gelb und sehr feinkristallinisch. Die Fluoride vom Typus MUO_2F_3 kristallisieren in tafelförmigen, die vom Typus $M(UO_2)_2F_5$ in nadelförmigen und diejenigen vom Typus $M(UO_2)_3F_7$ in prismatischen Kristallen.

Die Verbindungen lösen sich ohne Zersetzung in Wasser mit gelber Farbe. Um die Löslichkeit zu bestimmen, wurde eine gesättigte Lösung durch Schütteln mit Überschuß an dem betreffenden Fluorid bei 20° hergestellt und ihre Konzentration durch Bestimmung des Urangehalts ermittelt. In einigen Fällen wurde auch eine Fluorbestimmung ausgeführt, um festzustellen, daß keine Zersetzung bei der Auflösung stattgefunden hatte. Die folgende Tabelle S. 115 gibt eine Zusammenstellung der in dieser Weise ermittelten Löslichkeiten. Die Löslichkeit wird in Gramm Substanz auf 100 cm³ Lösung angegeben.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, ist die Löslichkeit der meisten obigen Uranylfluoride sehr klein. Es ist zu bemerken, daß die Verbindungen vom Typus $MUO_2F_3 \cdot nH_2O$ viel schwerlöslicher als diejenigen vom Typus $M(UO_2)_2F_5 \cdot nH_2O$ sind. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, was jedoch nur qualitativ nachgewiesen wurde. In verdünnten Säuren, wie HCl, H_2SO_4 und HNO_3 , sind die Verbindungen viel leichter löslich.

¹⁾ Die Fluoride der organischen Basen wurden entweder durch Neutralisation der Base mit Fluorwasserstoffsäure oder durch Umsetzung ihres Jodids oder Chlorids mit Silberfluorid dargestellt.

Tabelle.

Verbindung	Löslichkeit bei 20° in g
$C_5H_5NHUO_2F_3 \cdot H_2O$	1,289
$C_5H_5NH(UO_2)_2F_5 \cdot 3H_2O$	1,952
$C_9H_7NHUO_2F_3 \cdot H_2O$	0,126
$C_9H_7NH(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$	0,979
$(CH_3)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$	0,143
$(C_2H_5)_4NUO_2F_3$	0,716
$(C_2H_5)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$	0,771
$C_6H_4CH_3(CH_3)_3NUO_2F_3 \cdot 2H_2O$	1,645
$C_6H_4CH_3(CH_3)_3N(UO_2)_2F_5 \cdot H_2O$	3,091
$C_5H_2(CH_3)_3NH(UO_2)_3F_7 \cdot 6H_2O$	0,708
$C_6H_5N(C_2H_5)_2HUO_2F_3 \cdot 2H_2O$	1,759
$C_6H_5N(C_2H_5)_2H(UO_2)_2F_5 \cdot H_2O$	3,896
$(C_2H_5)_3S(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$	0,897

Basen, wie Ammoniak, Natriumhydroxyd usw. erzeugen einen gelben Niederschlag von Uranat. Natriumcarbonat dagegen gibt wegen der Bildung komplexer Uranylcarbonate keine Fällung. In organischen Lösungsmitteln wie Eisessig, Alkohol, Äther und Aceton sind diese Fluoride praktisch unlöslich.

Experimenteller Teil.

Analysenmethoden: Zur Bestimmung von Uran löst man zweckmäßig die Verbindungen in verdünnter Salzsäure, gibt ein wenig Ammoniumnitrat zu, fällt mit Ammoniak Uran als Ammoniumuranat und wägt es als U_3O_8 . Fluor wird, nach Ausfällen von Uran, als CaF_2 bestimmt. Stickstoff wird nach DUMAS' und Schwefel nach KLASON bestimmt.

Pyridinverbindungen.

1. $C_5H_5NHUO_2F_3 \cdot H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine wäßrige Lösung von 3 g kristallisiertem Uranylnitrat mit 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und fügt dann eine mit HF schwach angesäuerte Lösung von 2,5 g Pyridinhydrofluorid (Py:U = 4:1) zu. Nach 1–2stündigem Stehen tritt Kristallisation ein. Dasselbe Fluorid wird auch aus Lösungen anderer Zusammensetzung erhalten, wenn nur das Verhältnis Py:U größer als 2 ist.

Ber. für $C_5H_5NHUO_2F_3 \cdot H_2O$:

U 56,01%
F 13,40 „
N 3,29 „

Gefunden:

55,86%
13,21 „
3,34 „
8*

2. $C_5H_5NH(UO_2)_2F_5 \cdot 3H_2O$.

In ähnlicher Weise wird aus 5 g Uranylnitrat, 1,5 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 0,5 g Pyridinhydrofluorid (Py : U = 1 : 2) dargestellt. Nach einigen Stunden kristallisiert eine gelbe Substanz der obigen Zusammensetzung. Dieselbe Verbindung wurde auch aus Lösungen erhalten, wo das Verhältnis U : Py größer als 2 war.

Ber. für $C_5H_5NH(UO_2)_2F_5 \cdot 3H_2O$:	Gefunden:
U 61,91%	62,15%
F 12,35 „	12,10 „
N 1,82 „	1,86 „

Chinolinverbindungen.1. $C_9H_7NHUO_2F_3 \cdot H_2O$.

Diese Verbindung kristallisiert allmählich, wenn eine sehr konzentrierte Lösung von 5 g Uranylnitrat mit 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und dann mit einer schwach fluorwasserstoffsäuren Lösung von 2,7 g Chinolinhydrofluorid versetzt wird (Chin : U = 3 : 1). Dasselbe Fluorid kristallisiert auch aus Lösungen, in denen Chin : U größer als 3 ist.

Ber. für $C_9H_7NHUO_2F_3 \cdot H_2O$:	Gefunden:
U 49,89%	50,12%
F 11,94 „	11,62 „
N 2,93 „	2,96 „

2. $C_9H_7NH(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$.

Verwendet man bei der obigen Umsetzung auf 5 g Uranylnitrat 2 g konzentrierte Fluorwasserstoffsäure und 0,5 g Chinolinhydrofluorid (Chin. : U = 1 : 3), bekommt man eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_7NH(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$, die übrigens auch aus anderen Lösungen, wo U : Chin größer als 2 ist, kristallisiert.

Ber. für $C_9H_7NH(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$:	Gefunden:
U 59,44%	59,33%
F 11,85 „	11,60 „
N 1,75 „	1,83 „

Tetramethylammoniumverbindung. $(CH_3)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$.

Wird aus einer Lösung von 3 g Uranylnitrat, 1 g konzentrierter Fluorwasserstoffsäure und 0,6 g Tetramethylammoniumfluorid (M : U = 1 : 1) erhalten. Obwohl das Verhältnis M : U in weiten Grenzen (4 : 1 bis 1 : 4) verändert wurde, gelang es mir in diesem Falle nicht, Doppelsalze anderer Zusammensetzung darzustellen.

Ber. für $(CH_3)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$:	Gefunden:
U 63,90%	63,77%
F 12,74 „	12,90 „
N 1,88 „	1,96 „

Tetraäthylammoniumverbindungen.1. $(C_2H_5)_4N(NUO_2F_3)$.

Beim Versetzen einer Lösung von 3 g Uranylnitrat und 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure mit 2,7 g Tetraäthylammoniumfluorid ($M : U = 3 : 1$) kristallisiert nach ein paar Stunden ein Doppelsalz der obigen Zusammensetzung. Dieselbe Verbindung wird auch aus anderen Lösungen erhalten, wo das Verhältnis $M : U$ größer als 2 ist.

Ber. für $(C_2H_5)_4N(NUO_2F_3)$:

U 52,08%
F 12,46 „
N 3,06 „

Gefunden:

52,21%
12,22 „
2,98 „

2. $(C_2H_5)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$.

Aus Lösungen, in denen das Verhältnis $U : M$ größer als oder gleich 3 ist, kristallisiert eine Verbindung $(C_2H_5)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$. Die unten angegebenen Analysen beziehen sich auf eine Substanz, die aus einer fluorwasserstoffsäuren Lösung von 4 g Uranylnitrat und 0,4 g Tetraäthylammoniumfluorid ($M : U = 1 : 3$) erhalten wurde.

Ber. für $(C_2H_5)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$:

U 59,43%
F 11,85 „
N 1,75 „

Gefunden:

59,58%
11,51 „
1,83 „

Tetrapropylammoniumverbindung. $(C_3H_7)_4N(UO_2)_3F_7 \cdot 2H_2O$.

Es wurde hier nur ein einziges Doppelsalz erhalten, welches aus einer Lösung von 2 g Uranylnitrat, 1 g Fluorwasserstoffsäure und 0,8 g Tetrapropylammoniumfluorid ($M : U = 1 : 1$) als gelbes Kristallpulver abgeschieden wurde.

Ber. für $(C_3H_7)_4N(UO_2)_3F_7 \cdot 2H_2O$:

U 61,30 „
F 11,41 „
N 1,20 „

Gefunden:

61,18 „
11,26 „
1,23 „

Trimethyl-p-Tolylammoniumverbindungen.1. $C_6H_4CH_3(CH_3)_3NUO_2F_3 \cdot 2H_2O$.

Wurde aus 2 g Uranylnitrat, 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 2 g Trimethyl-p-Tolylammoniumfluorid ($M : U = 3 : 1$) dargestellt und entsteht immer, wenn in der Lösung $M : U$ größer als 2 ist.

Ber. für $C_6H_4CH_3(CH_3)_3NUO_2F_3 \cdot 2H_2O$:

U 46,40%
F 11,10 „
N 2,73 „

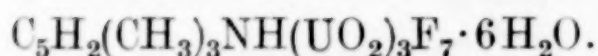
Gefunden:

46,12%
11,21 „
2,71 „

2. $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

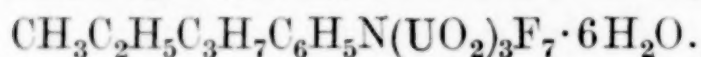
Wählt man das Verhältnis $\text{U} : \text{M} > 2$, bekommt man statt 1 das obige Doppelfluorid, welches aus 5,5 g Uranylnitrat und 1 g Trimethyl-p-Tolylammoniumfluorid ($\text{M} : \text{U} = 1 : 3$) rein dargestellt wurde.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
U 59,29%	59,02%
F 11,82 „	12,04 „
N 1,74	1,77 „

Trimethylpyridinverbindung.

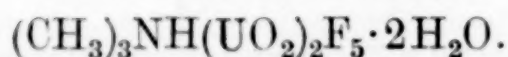
Aus fluorwasserstoffsäuren Lösungen der Komponenten wird in den untersuchten Grenzen ($\text{M} : \text{U} = 5 : 1$ bis $1 : 5$) nur diese Verbindung erhalten. Die Analysen beziehen sich auf ein Produkt aus 3,5 g Uranylnitrat und 1 g Fluorid ($\text{M} : \text{U} = 1 : 1$).

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{UO}_2)_3\text{F}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
U 60,88%	60,82%
F 11,33 „	11,07 „
N 1,19 „	1,23 „

Methyläthylpropylphenylammoniumverbindung.

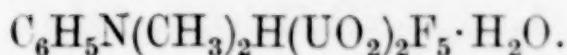
Auch hier wurde nur ein einziges Doppelfluorid erhalten. So z. B. bekommt man aus 3 g Uranylnitrat und 1,2 g Fluorid ($\text{M} : \text{U} = 1 : 1$) in verdünnter Fluorwasserstoffsäure ein Produkt von der unten gegebenen Zusammensetzung.

Ber. für $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{UO}_2)_3\text{F}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
U 58,10%	57,92%
F 10,81 „	10,59 „
N 1,14 „	1,17 „

Trimethylaminverbindung.

Kristallisiert allmählich aus einer Lösung von 6 g Uranylnitrat + 2 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure, die mit einer fluorwasserstoffsäuren Lösung von 0,5 g Trimethylamin versetzt wird ($\text{M} : \text{U} = 1 : 2$). Doppelsalze anderer Zusammensetzung konnten nicht isoliert werden.

Ber. für $(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
U 65,13%	64,89%
F 12,99 „	12,68 „
N 1,92 „	1,85 „

Dimethylanilinverbindung.

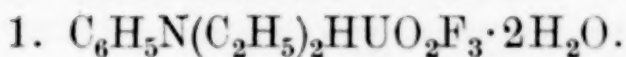
Zur Reindarstellung dieser Verbindung muß in der Lösung das Verhältnis M : U größer als 3 gewählt werden. Verwendet man Überschuß an Uranylnitrat, tritt eine allmähliche Zersetzung unter Ausscheidung amorpher Produkte ein. Das Doppelfluorid wurde daher aus 2 g Uranylnitrat, 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 2,3 g Fluorid (M : U = 4 : 1) dargestellt.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

U 61,43%
F 12,25 „
N 1,81 „

Gefunden:

61,28%
12,03 „
1,89 „

Diäthylanilinverbindungen.

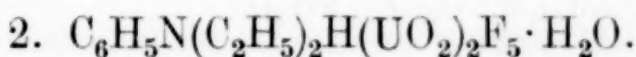
Wird aus Lösungen, wo das Verhältnis M : U größer als 2 ist, als gelbes Kristallpulver abgeschieden. Die Analysen beziehen sich auf eine Substanz, die aus 3 g Uranylnitrat, 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 4 g Fluorid (M : U = 4 : 1) in üblicher Weise dargestellt wurde.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

U 46,40%
F 11,10 „
N 2,73 „

Gefunden:

46,59 „
10,83 „
2,76 „



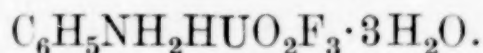
Wenn man bei der obigen Umsetzung das Verhältnis U : M größer als 2 wählt, z. B. 9 g Uranylnitrat auf 1 g Fluorid (M : U = 1 : 3), kristallisiert eine Verbindung der unten angegebenen Zusammensetzung.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

U 59,29%
F 11,82 „
N 1,74 „

Gefunden:

59,45%
11,62 „
1,85 „

Anilinverbindung.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von 3 g Uranylnitrat mit 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 2,7 g Anilinhydrofluorid (M : U = 4 : 1) und kühlt diese Lösung ab, kristallisiert allmählich eine Substanz der obigen Zusammensetzung. Um ein reines Reaktionsprodukt zu erhalten, muß M : U größer als 3 genommen werden.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{H}(\text{UO}_2)_2\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

U 50,11%
F 11,99 „
N 2,95 „

Gefunden:

50,01%
11,63 „
2,87 „

Propylaminverbindungen.1. $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{HUO}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung kristallisiert aus Lösungen, in denen das Verhältnis M : U größer als oder gleich 3 ist, so z. B. aus 3 g Uranylnitrat, 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 1,5 g Propylaminhydrofluorid (M : U = 3 : 1).

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{HUO}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
U	56,27%	56,19%
F	13,46 „	13,15 „
N	3,31 „	3,46 „

2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{F}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Entsteht im allgemeinen aus Lösungen, wo $\text{U} : \text{M} > 2$ ist, und wurde aus 9 g Uranylnitrat, 3 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 0,5 g Fluorid (M : U = 1 : 3) in üblicher Weise dargestellt.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{F}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
U	64,27%	64,52%
F	11,96 „	11,68 „
N	1,26 „	1,20 „

Triäthylsulfidverbindung. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Kristallisiert aus einer konzentrierten Lösung von 3 g Uranylnitrat, 1 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure und 1,7 g Triäthylsulfidfluorid (M : U = 2 : 1). Dieselbe Verbindung wird auch aus Lösungen erhalten, wo das Verhältnis M : U = 4 : 1 oder 1 : 4 ist.

Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
U	60,26%	59,98 „
F	12,02 „	12,32 „
S	4,06 „	3,95 „

Zusammenfassung.

Uranylfluorid gibt mit den hier untersuchten Fluoriden organischer Basen Doppelsalze drei verschiedener Typen: $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}(\text{UO}_2)_3\text{F}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = org. Base). Zu dem ersten Typus gehört das schon von BOLTON dargestellte Natriumsalz, während die zwei anderen Verbindungstypen nicht früher unter den 6-wertigen Uranverbindungen vertreten sind. Es ist von Interesse zu bemerken, daß sowohl primäre als sekundäre, tertiäre und quartäre organische Basen schwerlösliche Uranyldoppelfluoride geben. Alle hier dargestellten Doppelfluoride sind gelb, an der Luft beständig und verhältnismäßig schwerlöslich, sowohl in Wasser als in verdünnter Fluorwasserstoffsäure.

Stockholm, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1929.

Komplexverbindungen der Chloroferrisäure mit organischen Schwefelverbindungen.

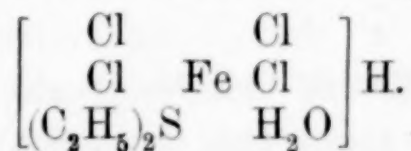
(Die Analogie der Gold- und Eisenverbindungen.)

VON PRAFULLA CHANDRA RÂY und PURNA CHANDRA MUKHERJEE¹⁾.

Es ist bereits gezeigt worden, daß Sulfide, Bisulfide, Merkapthane usw. mit Chloroplatin- und Chlorogoldsäure zu Komplexverbindungen vom Wernertypus kondensiert werden können²⁾. Bisher ist aber noch nicht bekannt, ob die Chloride der anderen Metalle von Gruppe 8 des periodischen Systems, also Eisen, Kobalt, Nickel usw. in ähnlicher Weise sich mit organischen Thioverbindungen zu Komplexen vereinigen. In der vorliegenden Arbeit wurde Eisenchlorid mit Äthylsulfid und 1:4 Dithian $(C_2H_4S)_2$ kondensiert, wobei man die folgenden beiden Verbindungen erhielt.

- I. $HFeCl_4(C_2H_5)_2S \cdot H_2O$.
- II. $HFeCl_4(C_2H_4S)_2 \cdot 4H_2O$.

Es war zuerst sehr schwierig zu entscheiden, ob die Verbindung I als $FeCl_4(C_2H_5)_2S \cdot H_2O$ oder als $HFeCl_4(C_2H_5)_2S \cdot H_2O$ zu betrachten ist. Nach analytischen Bestimmungen kann die Entscheidung nicht getroffen werden. Die zweite Formel erschien aus den folgenden Gründen wahrscheinlicher. Nach Kristallisation aus Wasser gibt die Verbindung eine deutlich saure Reaktion und die Leitfähigkeit einer konzentrierten wäßrigen Lösung ist so groß, daß sie sich nur durch Gegenwart von H-Ion erklären läßt. Die Verbindung kann leicht nach der WERNER'schen Formulierung betrachtet werden als

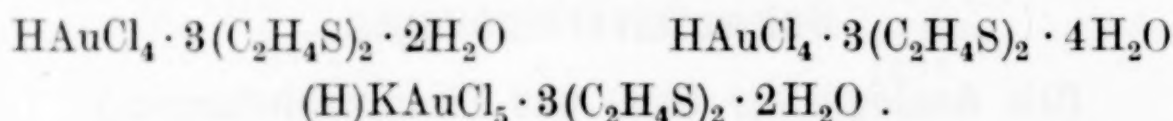


Diese Formel läßt sie als eine normale Verbindung und gleichzeitig als Säure erkennen. Die Bildung der genannten Verbindung

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

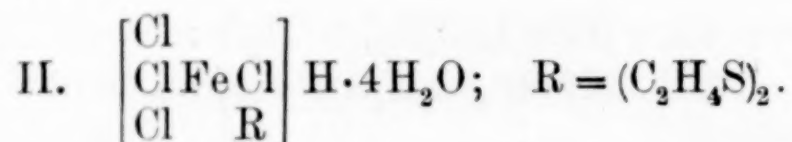
²⁾ RÂY, Journ. Ind. chem. Soc. 1919, 115, 872; 1922, 121, 1283; 1923, 123, 133; RÂY u. BOSE-RÂY, ebenda 1925, 2, 178; RÂY, ebenda, 1924, 163; RÂY, BOSE-RÂY, RÂY-CHONDHURY, ebenda, 1928, 5, 139.

deutet nicht nur auf die Analogie des Eisens mit Platin und Gold im Hinblick auf die Bildung komplexer Verbindungen, sondern deutet indirekt auch auf die Existenz der Chloroferrisäure, HFeCl_4 ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{HCl}$, SCHOLTZ¹⁾), die der Chloroplatin- und Chlorogoldsäure entspricht. RÂY und BOSE-RÂY²⁾ haben neuerdings die folgenden Verbindungen beschrieben.



Es ergibt sich demnach eine ausgesprochene Familienähnlichkeit zwischen den Goldverbindungen und den hier beschriebenen Verbindungen der Eisenreihe. Die Versuche, das Kaliumsalz der angegebenen Verbindung durch fraktionierte Kristallisation aus konzentrierten Lösungen eines Gemisches von $\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und KCl ³⁾ zu erhalten, sind bisher nicht erfolgreich gewesen.

Die Verbindung $\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welche durch Einwirkung von FeCl_3 auf Dithian erhalten wurde, wird durch die folgende Formel dargestellt, während ihre Eigenschaften denen von $\text{HFeCl}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ähnlich sind.

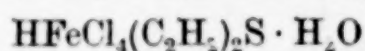


Ein anderes Verfahren, das in ausgedehntem Maße benutzt wurde, um die Konstitution ähnlicher Verbindungen aus Platin- oder Goldchlorid und Thioäthern zu untersuchen, besteht in der Einwirkung von Basen auf diese Verbindungen⁴⁾. Auch hiervon ist in dem vorliegenden Falle Gebrauch gemacht worden. Bei Anwendung von starken Basen wie NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ usw. auf die Verbindung I erhielt man Niederschläge von Ferrihydroxyd. Schwache Basen jedoch wie Pyridin, Chinolin, o-Toluidin usw. ersetzen das

¹⁾ SCHOLTZ, Ber. D. Pharm. Ges. 18, 48.

²⁾ RÂY u. BOSE-RÂY, Journ. Ind. chem. Soc. 1928, 5, 527.

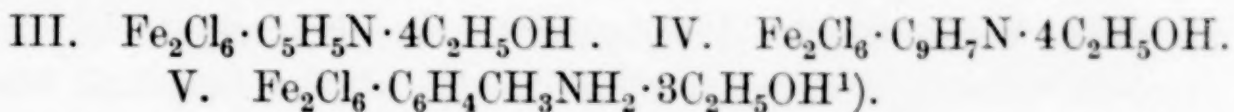
³⁾ Lösungen von KOH oder K_2CO_3 konnten nicht wie bei der Chlorogoldsäure benutzt werden, da das Alkali aus den wäßrigen Lösungen von



einen Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ liefert.

⁴⁾ RÂY, Journ. Ind. chem. Soc. 4 (1927), 89; RÂY, GUHA, BOSE-RÂY, ebenda 3 (1926), 155, 359; RÂY, BOSE-RÂY, ADHIKARY, ebenda, 5 (1928), 139.

(C₂H₅)₂S-Radikal vollständig und es wurden die folgenden Verbindungen erhalten.



Die einfachste Erklärung für den Ablauf der Reaktion ist, daß HCl in HFeCl₄(C₂H₅)₂S·H₂O durch Basen als Hydrochlorid entfernt wird, worauf dann die Basen (C₂H₅)₂S ersetzen (vgl. den Ersatz von (C₂H₅)₂S durch Basen in PtCl₂·2(C₂H₅)₂S usw. a. a. O.).

Es ist bereits gezeigt worden²⁾, daß in den meisten Fällen die Einwirkung von Basen auf ähnliche Platinverbindungen darin besteht, daß zuerst das 4- oder 3 wertige Platin zu 2 wertigem Metall reduziert wird. Bei den Eisenverbindungen wird jedoch unter ähnlichen Bedingungen die Wertigkeit des Metalles nicht verändert.

Versuche.

Darstellung von HFeCl₄(C₂H₅)₂S·H₂O.

Ferrichloridhydrat im großen Überschuß wurde mit Äthylsulfid im geschlossenen Rohr auf 100° während zweier Tage (täglich 12 Stunden) in Dampf erhitzt. Man erhielt eine tiefbraune Lösung mit einer geringen Menge von festem Stoff auf dem Boden des Rohres. Das Ganze wurde dann mit Äther behandelt, um die unveränderten Stoffe zu entfernen. Das Verfahren wurde 2—3mal wiederholt, wobei sich drei deutliche Schichten bildeten. Die obere ätherische Schicht bestand aus einer Spur der Verunreinigungen, die mittlere aus der gewünschten Verbindung und die untere aus Ferrochlorid, das augenscheinlich durch die Reduktionswirkung von Äthylsulfid auf Ferrochlorid gebildet war.

Die mittlere Schicht wurde herausgenommen und mit sehr wenig Wasser gewaschen, um Spuren von Ferrichlorid daraus zu entfernen.

Die so gereinigte Verbindung verfestigte sich beim Kühlen zu Kristallen. Die Mutterlauge wurde abgesaugt und die Kristalle zwischen Filtrierpapier gepreßt. Da die Laboratoriumstemperatur 35° betrug, mußte Kühlung angewendet werden.

¹⁾ Alkohol ging in die Verbindung hinein, wenn die Reaktionsprodukte zur Reinigung mit Alkohol behandelt wurden. Ähnliche Verbindungen der Platinreihe mit Kristallalkohol sind beschrieben worden von RÂY, Journ. Ind. chem. Soc. 1 (1924), 72 und RÂY, Journ. chem. Soc. 125 (1924), 1143.

²⁾ RÂY, GUHA, BOSE-RÂY, Journ. Ind. chem. Soc. 3 (1926), 361; RÂY, BOSE-RÂY, RÂY-CHOUDHURY, ebenda 5 (1928), 140.

Die Verbindung ist hygroskopisch und schmilzt ohne Zersetzung bei 40° . In trockener Atmosphäre ist sie ziemlich stabil; in mäßig konzentrierter Lösung tritt keine Hydrolyse ein. In verdünnten Lösungen dagegen hydrolysiert sie sehr langsam, wie man aus den unten angeführten Leitfähigkeiten sieht. Sie ist eine starke Säure und verliert weder HCl noch H_2O , wenn man sie lange Zeit in einem Schwefelsäureexsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Gefunden:

Fe 18,08%; Cl 45,96%; C 15,80%; H 4,2%; S 10%.

Ber. für $\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Fe 18,24%; Cl 46,25%; C 15,6%; H 4,23%; S 10,4%.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser.

Angew. Substanz in g	Lösungsmittel in cm^3	Gefrierpunkts- erniedrigung i. $^{\circ}\text{C}$	Mol.-Gew.	
			gef.	ber.
2,7740	30	2,70	63,92	307
2,7740	55	1,475	63,56	307

Das aus diesen Zahlen sich ergebende Molekulargewicht ist etwa $\frac{1}{5}$ des aus der einfachen Formel berechneten Wertes. Diese niedrige Zahl ist offenbar durch sekundäre Dissoziation bedingt.

Leitvermögen der Verbindung $\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei $33,5^{\circ}$.

Mole	0,082	0,041	0,0206	0,0103	0,0051	0,00258
Mol. Leitverm. .	250,9	331,2	358,4	413,9	479,4	529,9

Die Ursache des hohen molekularen Leitvermögens, das im vorliegenden Falle mit dem Äquivalentleitvermögen übereinstimmt, läßt sich nur unter der Annahme erklären, daß ein H -Ion vorhanden ist. In konzentrierteren Lösungen ist das Leitvermögen dieser Verbindung fast dasselbe, wie das Äquivalentleitvermögen vom H_2SO_4 oder KHSO_4 (bei 25° und der Konzentration 0,08 ist das Äquivalentleitvermögen vom H_2SO_4 258 und das von KHSO_4 294). Wenn keine H -Ionen vorhanden wären, würde das Leitvermögen viel kleiner sein.

Herstellung der Verbindung $\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Ein Überschuß von 1,4-Dithian und Ferrichloridhydrat wurden im Dampfbad 2 Tage erhitzt. Dann zog man die Masse mit Benzol aus, um das unveränderte Dithian zu entfernen, das darin außerordentlich löslich ist. Der Rückstand wurde weiter gewaschen mit Alkohol und Äther. Die gereinigte Verbindung löste man in Wasser, filtrierte und verdampfte im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Man erhielt eine braune, sirupartige Lösung, die nicht kristallisierte und deswegen ohne weiteres analysiert wurde.

Eigenschaften. Eine wäßrige Lösung des Stoffes ist stark sauer und hydrolysiert auch nicht bei hoher Verdünnung.

Gefunden: Fe 13,98%; Cl 36,15%; S 16,61%.
 Berechnet für $\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Fe 14,32%; Cl 36,31%; S 16,36%.

Einwirkung von Basen auf $\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

a) Einwirkung von Pyridin.

Festes $\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ein Überschuß von Pyridin wurden gemischt und 2 Stunden aufbewahrt. Die Masse wurde dann mit Äther zur Entfernung des Pyridins gewaschen, sodann mit Alkohol zur Entfernung von Pyridiniumchlorid, das sich während der Reaktion gebildet hat. Man erhielt so eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit, die sich wenig in Alkohol, stark in Wasser löst. Wenn die wäßrige Lösung oder der Stoff selbst längere Zeit aufbewahrt wird, oder wenn man ihn erhitzt, so findet allmählich Zersetzung statt unter Bildung von basischem Eisenchlorid oder Eisenhydroxyd.

Die ölige Verbindung wurde durch Filtration durch ein trockenes Filter unter Druck gereinigt, in einem Vakuumexsiccator getrocknet und analysiert.

Gefunden: Fe 19,02%; Cl 36,60%; N 2,38%; S nicht vorh.
 Ber. f. $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Fe 19,04%; Cl 36,22%; N 2,39%.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes, aus dem sich die Anwesenheit von Alkoholmolekeln ergab, wird bei den beiden folgenden Verbindungen beschrieben.

b) Einwirkung von Chinolin.

$\text{HFeCl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde mit Chinolin im Überschuß sorgfältig gemischt und 4 Stunden aufbewahrt. Man wusch das Gemisch dann mit Äther zur Entfernung von unverändertem Chinolin und hierauf mit Alkohol zur Beseitigung des Chinoliniumchlorides. Hierbei erhielt man ein braunes Öl, das man durch ein trockenes Papierfilter unter Druck filtrierte. Das Produkt ist wenig löslich in Alkohol, sehr empfindlich gegen Erwärmung und zersetzt sich bei längerer Aufbewahrung. Es löst sich auch in Wasser und die wäßrige Lösung hydrolysiert langsam. Die Einwirkung von Aceton auf die Verbindung ist der des Wassers ähnlich, aber die Hydrolyse erfolgt schneller in Acetonlösung. Der Stoff wurde in einem Vakuumexsiccator getrocknet.

Gefunden:
 Fe 17,42%; Cl 33,0%; C 30,57%; H 4,93%; N 2,12%; S nicht vorhanden.

Berechnet für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 Fe 17,55%; Cl 33,38%; C 31,97%; H 4,86%; N 2,20%.

c) Einwirkung von o-Toluidin.

Die Darstellung und Reinigung der Verbindung erfolgt ähnlich wie bei dem oben beschriebenen Pyridinsalz.

Das Produkt ist ein dunkles Öl, das sich wenig in Alkohol aber leicht in Wasser löst. Die wäßrige Lösung wird beim Erhitzen oder beim Aufbewahren hydrolysiert. Auch die trockene Verbindung zersetzt sich langsam.

Gefunden:

Fe 20,46%; Cl 36,76%; C 26,89%; H 5,00%; N 2,35%; S nicht vorhanden.

Berechnet für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Fe 19,65%; Cl 37,39%; C 27,36%; H 4,91%; N 2,45%.

Bemerkungen zur Analyse.

In allen beschriebenen Verbindungen ist das Eisen vollständig in der dreiwertigen Form vorhanden, wie sich aus dem Verhalten der Lösung gegen Kaliumferrieyanid ergibt.

Die Verbindungen wurden in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure behandelt; das Eisen fällte man aus heißer Lösung mit Ammoniak und bestimmte es als Fe_2O_3 .

Das Chlor wurde als AgCl aus dem Filtrat nach Ansäuern mit Salpetersäure ausgefällt. Zur Bestimmung von Schwefel benutzte man das Schmelzen mit Na_2CO_3 und KNO_3 nach CARIUS. Hierbei unterstützte man die Salpetersäure durch Zusatz von Brom aus Gründen, die früher¹⁾ besprochen wurden.

¹⁾ Journ. Ind. chem. Soc. 2 (1925), 185, Fußnote.

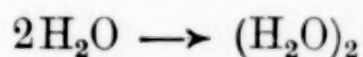
Calcutta, University College of Science and Technology.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1929.

Bemerkung über die Polymerisationsenergie des Wassers.

Von RUPERT WILDT.

Die Kenntnis vom Polymerisationsgleichgewicht des Wassers ist noch sehr lückenhaft. NERNST¹⁾ hat die Abweichungen der Zustandsgleichung des Wasserdampfes vom idealen Gasgesetz durch die Existenz von $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Molekülen erklärt. Für die Reaktion



ergibt sich so eine positive Wärmetönung von 2,519 kcal/Mol bei konstantem Volumen. Im festen Aggregatzustande (Eis I) bildet das Wasser nach TAMMANN²⁾ eine einheitliche Phase von den Formeln $(\text{H}_2\text{O})_6$ oder $(\text{H}_2\text{O})_9$, zwischen denen das bisherige Versuchsmaterial eine Entscheidung herbeizuführen nicht gestattete.

Die Polymerisationsenergie von $(\text{H}_2\text{O})_1$ zu $(\text{H}_2\text{O})_x$ (x bedeutet das noch nicht sicher ermittelte Polymere des Eis I nach TAMMANN) läßt sich aus folgendem Kreisprozeß beim Schmelzpunkt berechnen. Mit S und E seien die einzelnen Schritte und Energien bezeichnet und durch Indices unterschieden. 18 g Eis I $[1/x (\text{H}_2\text{O})_x]$ werden geschmolzen (S_1), das flüssige Gemisch polymerer H_2O -Moleküle verdampft und gleichzeitig depolymerisiert (S_2). Der monomolekulare Wasserdampf wird zu flüssigem $(\text{H}_2\text{O})_1$ kondensiert (S_3) und dies wird zu festem $(\text{H}_2\text{O})_1$ erstarren gelassen (S_4). Der letzte Schritt wäre die Polymerisation des festen $(\text{H}_2\text{O})_1$ zu Eis I (S_5). Damit ist der Ausgangszustand wieder erreicht. Dann gilt

$$E_1 + E_2 - E_3 - E_4 = P,$$

wo P die positive Wärmetönung der Reaktion $(\text{H}_2\text{O})_1 \longrightarrow 1/x (\text{H}_2\text{O})_x$ bezeichnet. E_1 ist die Schmelzwärme von Eis I: 1,43 kcal/Mol. E_2 ist die Energiemenge, die zur Verdampfung des flüssigen polymeren Wassers bei 0° C und gleichzeitiger Depolymerisation zu $(\text{H}_2\text{O})_1$ notwendig ist; sie beträgt nach den Berechnungen von NERNST (l. c.)

¹⁾ NERNST, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 11, 313, 12, 565; vgl. auch MAASS u. MENNIE, Proc. Roy. Soc. 110 (1926), 198.

²⁾ TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 1.

10,7 kcal/Mol (bei 0° C). E_3 ist die Verdampfungswärme von monomolekularem Wasser; sie läßt sich aus der von PANETH und RABINOWITSCH¹⁾ gegebenen graphischen Darstellung zu etwa 3,0 kcal/Mol beim Siedepunkt extrapolieren. Etwas unsicher ist die Reduktion der Verdampfungswärme vom Siedepunkt auf den Schmelzpunkt; E_3 soll hier zu 4,0 kcal/Mol bei 0° C angesetzt werden. E_4 ist die Schmelzwärme von $(\text{H}_2\text{O})_1$. Dieser Wert läßt sich durch graphische Extrapolation von den Zahlen für die höheren Homologen nicht ermitteln, da über die Schmelzwärme von H_2Se und H_2Te nichts bekannt ist. Doch kann man die Schmelzwärmen der Edelgase zum Vergleich heranziehen²⁾. Die Schmelzwärme von H_2S beträgt 0,64 kcal/Mol und die von $(\text{H}_2\text{O})_1$ dürfte auf jeden Fall kleiner sein. Für E_4 soll der Wert 0,4 kcal/Mol benutzt werden. Für P erhält man dann 7,7 kcal/Mol; die Unsicherheit dieser Abschätzung wird nicht viel größer als ± 0.5 kcal sein. Es ist vielleicht bemerkenswert, daß die Polymerisationsenergie von $(\text{H}_2\text{O})_x$ erheblich größer ist als die Bildungswärme der leicht zersetzlichen Hydrate von Cl_2 , CO_2 , N_2O mit 5 bzw. 6 Molekülen H_2O .

¹⁾ PANETH u. RABINOWITSCH, Ber. 58 (1925), 1138.

²⁾ NARBUTT, Phys. Ztschr. 22 (1920), 52; EUCKEN, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 18 (1916), 15.

Bonn, Dezember 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1929.